# ИЗВЕСТИЯ
# АКАДЕМИИ НАУК СССР

## СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ



Т. XXIII № 5

1959

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXIII 1959 № 5

МАЙ



Материалы VI Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей
к исследованию материалов под общей редакцией
канд. техн. наук Г. А. Гольдера

Технический редактор *Е. К. Барташевич*

Адрес редакции: Москва, Б — 64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-04859 Подписано к печати 19/V 1959 г. Тираж 3000 экз. Заказ 1513
Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $4^1/_8$ Печ. л. 11,3+5 вкл. Уч.-изд. л. 12,9

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

*Материалы VI Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов*

(Ленинград, 23—28 июня 1958 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Г. О. БАГДЫКЬЯНЦ и А. В. ШИШАЦКИЙ

# ОСОБЕННОСТИ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКОМ ТЕНЕВОМ МИКРОСКОПЕ

Для получения рентгеновских микроскопических снимков было предложено несколько методов [1]. На практике осуществлены рентгеновские микроскопы, использующие метод теневой проекции от микроисточника рентгеновых лучей. В данной статье рассмотрены некоторые особенности получения рентгеновского микроскопического изображения при помощи рентгеновского теневого микроскопа ГОИ [2].

## Увеличение

Решающим фактором при определении необходимого минимального первичного увеличения является размер зерна фотоэмульсии. Размер зерен обычной фотоэмульсии — около 20 μ. Полагая разрешающую силу невооруженного глаза в 200 μ, можно найти, что для разрешения в 0,5 μ при последующем десятикратном увеличении негатива минимальное первичное увеличение должно быть ×40. Верхний предел увеличения принципиально неограничен. Однако не следует стремиться к излишне большим рентгеновским увеличениям, так как это приводит к понижению плотности рентгеновского излучения в плоскости фотопленки и, следовательно, к возрастанию времени экспозиции.

Качество рентгеновского микроскопического изображения (разрешение, контраст) в сильной степени зависит от качества используемой фотопленки (зернистости, контрастности, чувствительности к рентгеновскому излучению) и от режима ее обработки. Рентгеновскую двухслойную пленку в рентгеновском теневом микроскопе использовать нельзя, так как при большом последующем увеличении будет сказываться различная величина изображения на разных сторонах пленки, получающаяся благодаря большому углу расхождения рентгеновского излучения.

Для получения рентгеновских микроскопических снимков нами используется мелкозернистая аэрофотопленка чувствительностью 1200 ед. ГОСТ, шириной 35 мм, которая дает возможность получить хорошее качество изображения при малом времени экспозиции (30—45 сек для биологического объекта, при рентгеновском увеличении ×70).

## Контрастность и интенсивность рентгеновского изображения

Рентгеновы лучи обладают большой проникающей способностью. Поэтому весьма важно установить, будет ли рентгеновское изображение достаточно контрастным, чтобы можно было использовать выгоды высокой разрешающей способности для различения мелких деталей. Если принять наименьшую разность интенсивностей почернения фотопленки, при которой можно различать отдельные детали объекта, равной 1%, то объекты из углерода могут быть видны только в том случае, если они имеют толщину не менее 30 μ, из меди — 0,2 μ, из золота — 250 Å (медное излучение — $\lambda = 1{,}54$ Å) [3].

Чтобы увеличить контрастность рентгеновского изображения, необходимо использовать излучение с большей длиной волны. В нашем случае когда для получения рентгеновского изображения используется «бело

излучение», это вызывает необходимость уменьшения ускоряющего напряжения (для биологических объектов) до 7—10 kV. При использовании более высоких ускоряющих напряжений мелкие детали биологических объектов могут быть видны только в том случае, если они содержат тяжелые элементы. Кроме того, усилить контрастность изображения можно подбором материала антикатода. Применение низких ускоряющих напряжений приводит к уменьшению интенсивности электронного пучка, к уменьшению коэффициента выхода рентгеновых лучей из антикатода, к большему поглощению рентгеновского излучения в материале антикатода и воздухе, т. е., в конечном счете, к нежелательному увеличению времени экспозиции. Одним из возможных способов повышения интенсивности рентгеновского излучения является увеличение плотности электронного тока на антикатоде за счет увеличения эмиссии катода.

## Плотность тока и тепловой баланс на антикатоде

Условия теплового баланса на антикатоде, начиная с некоторого значения плотности тока в электронном зонде, могут ограничить ее дальнейшее увеличение. Антикатод охлаждается со стороны, противоположной бомбардируемой электронами поверхности. Если радиус электронного зонда велик по сравнению с толщиной антикатода, но меньше радиуса последнего, то тепловой поток почти целиком направлен вдоль нормали от передней к задней поверхности (осевой поток); если же радиус зонда того же порядка, что и толщина антикатода, тепловой поток в направлении радиуса антикатода становится заметным и может, наконец, при дальнейшем уменьшении радиуса зонда играть бо́льшую роль, чем осевой [4].

По подсчетам, плотность тока на антикатоде в описываемом приборе 150 А $см^{-2}$. Для электронного зонда ф 0,1 μ и золотого антикатода толщиной 0,1 μ предельная удельная плотность тока 5500 А $см^{-2}$. Ясно, что условия теплового баланса не ограничивают дальнейшее повышение плотности тока на антикатоде.

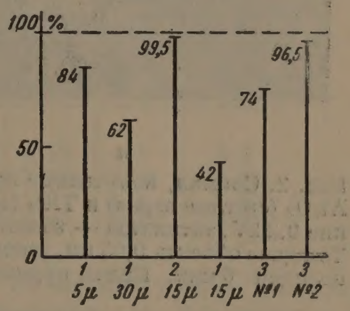


Рис. 1. Пропускание рентгеновых лучей различными пленками при ускоряющем напряжении 10 kv (антикатод—медь, 3—5 μ): *1* — фторопласт, *2* — полиэтилен, *3* — целлофан

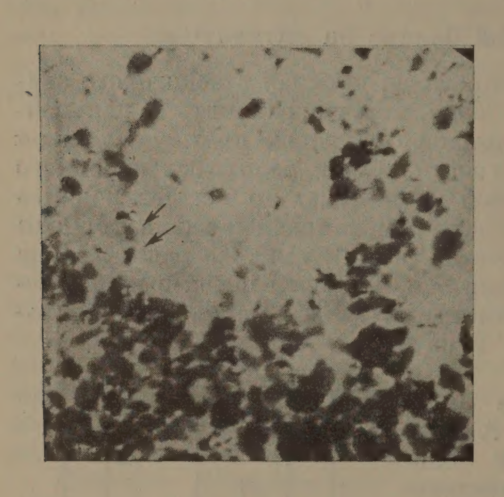
## Выбор материала антикатода

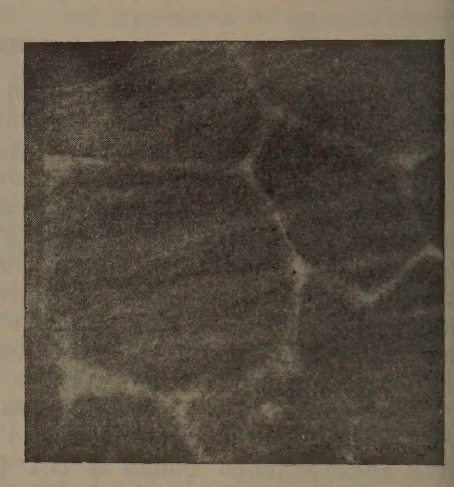
Выбор материала для антикатода определяется: а) эффективностью выхода рентгеновых лучей, б) термическими свойствами металла, в) длиной волны в максимуме кривой интенсивности излучения. На основании первого условия требуется металл с высоким атомным номером, на основании второго — металл с высокой теплопроводностью и температурой плавления. Хорошо удовлетворяют обоим условиям такие металлы, как золото, серебро, медь, вольфрам. Толщина антикатода выбирается из соображений минимума поглощения рентгеновых лучей в материале антикатода (толщина должна быть не больше чем глубина проникновения электронов данной энергии в материал антикатода). Механическая прочность антикатода должна быть достаточной, чтобы противостоять атмосферному давлению. В описываемом приборе в качестве антикатода используется золотая фольга толщиной ~0,15 μ. Для уменьшения прогиба фольги, уменьшения поверхности стенки, разделяющей вакуум от атмосферы, улучшения теплового режима антикатода фольга накладывается на диафрагму диаметром 0,2 мм. Золотая фольга имеет поры диаметром около μ. Для лучшей герметизации нами было применено дополнительное уплотнение антикатода тонкой органической пленкой. Для выбора пленки

с максимальным пропусканием рентгеновых лучей нами исследовался ряд материалов. Пропускание рентгеновых лучей различными пленками показано на рис. 1. Наиболее подходящим материалом оказалась полиэтиленовая пленка толщиной 15 μ.

## Возможные области применения рентгеновского микроскопа

В последние годы рентгеновская микроскопия находит все большее применение. Косслетт и Никсон показали возможность применения рентгеновского теневого микроскопа для изучения биологических объектов [5]. Мозли и Скотт использовали рентгеновский теневой микроскоп для получения стереоскопических снимков биологических срезов толщиной 5—10 μ [6]. В сообщении фирмы Дженерал Электрик Компани (США) [7] говорится о возможности изучения при помощи рентгеновского





*а* *б*

Рис. 2. Снимки, полученные на рентгеновском микроскопе ГОИ: *а* — смесь порошков $Al_2O_3$ (светлые зерна) и $TiO_2$ (темные зерна). Увеличение ×150, ускоряющее напряжение 9,2 kV, антикатод — золото, время экспозиции — 40 сек; *б* — бериллиевая бронза. Толщина объекта 0,05 мм, ускоряющее напряжение 9,2 kV, увеличение×200, время экспозиции 6 мин. Видны крупные кристаллы меди,на границе кристаллов — бериллий

теневого микроскопа внутреннего строения сплавов, сварных швов металлов, свойств красок, болезненных изменений в костях и зубной ткани, повреждений стенок артерий и т. д. Ямагучи [8] использовал рентгеновский теневой микроскоп для анализа смеси порошков из легких и тяжелых металлов [8].

В заключение мы приводим несколько снимков, полученных на опытном образце рентгеновского теневого микроскопа ГОИ (рис. 2) и его основные параметры: диаметр электронного зонда 300 Å, толщина сменных антикатодов 0,15 μ, разрешающая сила 0,5 μ, плотность тока в зонде 150 А см$^{-2}$, ускоряющее напряжение 10—20 kV, первичное увеличение ×50 ÷ ×500, диаметр изображения 20 мм, диаметр поля зрения 0,4 ÷ 0,04 мм, время экспозиции для биологических объектов 30—45 сек.

### Цитированная литература

1. Розсивал, Českosl. časop. fys., 4, 458—467 (1954).
2. Багдыкьянц Г. О., Шишацкий А. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 481 (1959).
3. Гардин А. И., Применение электронной микроскопии (Сб. докладов).— М.,1957.
4. Cosslett V. E., Proc. Phys. Soc. B, 65, 782 (1952).
5. Cosslett V. E., Nixon W. C., Proc. Roy. Soc. B, 140, 422 (1952).
6. Mosley, Scott, Science, 124, 683 (1956).
7. Jamaguchi S., Franklin J., Inst., 258, 328 (1954).
8. Jamaguchi S., Z. Analyt. Chem., 156, 16 (1957); Analyt. Chem., 29, 1387 (1957).

Д. М. ЖУКОВСКАЯ и Ю. К. ИОФФЕ

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОСЛАБЛЕНИЯ МЯГКИХ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В БЕРИЛЛИИ

В настоящее время бериллий широко применяется как материал для выходных окон мягколучевых (до 60 kV) рентгеновских трубок для терапии, просвечивания материалов, структурного и спектрального анализа, а также как материал для входных окон приемников мягкого рентгеновского излучения — счетчиков, ионизационных камер и т. д.

Для учета ослабления мягких рентгеновых лучей в окнах рентгеновских трубок и приемников необходимо точно знать массовые коэффициенты ослабления $\mu/\rho$ бериллия. Однако опубликованные разными авторами массовые коэффициенты ослабления бериллия довольно резко отличаются друг от друга. В табл. 1 приведены значения $\mu/\rho$ бериллия для

Таблица 1

Значения $\mu/\rho$ бериллия для мягких рентгеновых лучей (2,3—0,7Å) (см$^2$ г$^{-1}$)

| Излучение | λ, (Å) | [1—3] | [4] | [5] | [6] | [7] | Наша работа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_\alpha$ Cr | 2,285 | 3,8 | — | 4,6 | 4,53 | 4,6 | 3,5 |
| $K_\alpha$ Fe | 1,937 | 3,05 | — | 3,24 | 3,06 | 3,02 | 2,00 |
| $K_\alpha$ Cu | 1,54 | 1,60 | 3,9 | 1,35 | 1,6 | 1,5 | 0,93 |
| $K_\alpha$ Mo | 0,707 | 0,315 | 0,485 | 0,37 | 0,33 | 0,33 | 0,32 |

мягких рентгеновых лучей (от 2,3 до 0,7 Å) по литературным данным; в последней графе этой таблицы указаны значения $\mu/\rho$, полученные в данной работе.

В табл. 2 приведены данные о прохождении мягких рентгеновых лучей через бериллий различной толщины, подсчитанные по формуле

$$I/I_0 = e^{-\frac{\mu}{\rho}\rho x}.$$

Как видно из табл. 2, разница в процентах прохождения мягкого рентгеновского излучения через бериллий, по данным различных авторов, может достигать 30% при толщине бериллия 0,9 мм. Большинство исследователей предполагает наиболее вероятными данные Аллена, опубликованные в начале тридцатых годов [1—3], а причину расхождения приводимых значений объясняют присутствием в исследуемом бериллии небольшого количества примеси более тяжелых элементов; так, например, содержание в бериллии примесей железа в количестве 0,5 % увеличивает коэффициент ослабления лучей $K_\alpha$ Cu ($\lambda$ =1,54 Å) в два раза.

Нами были проведены измерения $\mu/\rho$ бериллия для характеристических излучений $K_\alpha$ Cr ($\lambda$ =2,285 Å), $K_\alpha$ Fe ($\lambda$ =1,937 Å), $K_\alpha$ Cu ($\lambda$ =1,54 Å) и $K_\alpha$Mo ($\lambda$ = 0,10 Å). Исследованию был подвергнут отечественный промышленный вакуумно-плотный бериллий, спрессованный в диски тол-

Таблица 2

**Значения прохождения $I/I_0$ мягких рентгеновых лучей через бериллий различной толщины (%)**

| Излучение | $x$, мм | [1—3] | [4] | [5] | [6] | [7] | Наша работа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_\alpha$ Cr | 0,3 | — | — | 77,5 | 77,5 | 77,5 | 81,5 |
| | 0,5 | — | — | 65,0 | 65 | 65 | 72 |
| | 0,8 | — | — | 50 | 50 | 50 | 60 |
| | 0,9 | — | — | 46 | 46 | 46 | 56 |
| $K_\alpha$ Fe | 0,3 | 83,5 | — | 83,5 | 84 | 83,5 | 89 |
| | 0,5 | 74 | — | 74 | 75 | 74 | 82 |
| | 0,8 | 61,5 | — | 61,5 | 63 | 62 | 73,5 |
| | 0,9 | 58 | — | 58 | 60 | 58,5 | 72 |
| $K_\alpha$ Cu | 0,3 | 93 | 80,5 | 93 | 91,5 | 92 | 94,5 |
| | 0,5 | 88 | 69,5 | 88 | 86 | 86,5 | 91 |
| | 0,8 | 82 | 55,5 | 82 | 78,5 | 80 | 87,5 |
| | 0,9 | 80 | 51,5 | 80 | 76,5 | 77,5 | 85,5 |
| $K_\alpha$ Mo | 0,3 | 98,5 | 97,5 | 98,5 | 98 | 98 | 98 |
| | 0,5 | 97 | 95,5 | 97 | 96,5 | 97 | 97 |
| | 0,8 | 95,5 | 93,0 | 95,5 | 94,5 | 95 | 95 |
| | 0,9 | 95 | 92,0 | 95 | 94 | 94,5 | 94,5 |

щиной 0,3; 0,5; 0,8 и 0,9 мм и диаметром около 10 мм. Исследовались по два диска каждой толщины. Удельный вес бериллия (среднее значение), измеренный при помощи торзионных весов, оказался равным $1{,}85 \pm \pm 0{,}022$ г см$^{-3}$, что совпадает с опубликованными ранее данными [8].

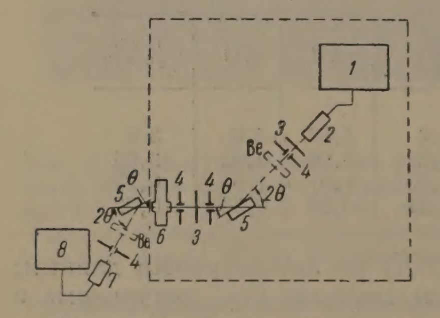



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* — измерительная аппаратура, *2* — счетчик Гейгера, *3* — щели горизонтальные, *4* — щели вертикальные, *5* — монокристаллы, *6* — рентгеновская трубка, *7* — счетчик сцинтилляционный, *8*—измеритель скорости счета «Тюльпан»

Основная серия измерений ослабления рентгеновых лучей производилась на однокристальном спектрометре при помощи счетчика Гейгера и сцинтилляционного счетчика. Контрольные замеры на двухкристальном спектрометре подтвердили полученные результаты. Кроме того, для проверки правильности примененной методики были проведены контрольные измерения ослабления рентгеновых лучей указанных длин волн алюминием, коэффициенты ослабления которого, измеренные разными исследователями, хорошо совпадают.

Измерения проводились на рентгеновской установке для структурного анализа с ионизационной регистрацией типа УРС-50И. Ко второму окну рентгеновской трубки был приспособлен кристалл-монохроматор, монохроматическое излучение от которого направлялось в сцинтилляционный счетчик. Схематическое изображение экспериментальной установки показано на рис. 1.

При измерениях $I_0$ и $I$ счетчиком Гейгера вводилась поправка на просчеты в счетчике. Измерения со сцинтилляционным счетчиком производились только для $K_\alpha$ Cr и Fe. Массовый коэффициент ослабления вычислялся по формуле

$$\mu/\rho = \frac{\ln I/I_0}{\rho x}.$$

Таблица 3

**Значения $I/I_0$ для бериллия, полученные в различных измерениях**

| Излучение | $x$, мм | Счетчики: Гейгера | Счетчики: сцинтилляционный | Среднее значение | Излучение | $x$, мм | Счетчики: Гейгера | Счетчики: сцинтилляционный | Среднее значение |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_\alpha$ Cr | 0,3 | 81,5 | 82 | 82 | $K_\alpha$ Cu | 0,3 | 94,5 | — | 94,5 |
| | 0,5 | 72 | 69 | 71 | | 0,5 | 91 | — | 91 |
| | 0,8 | 60 | 58 | 59 | | 0,8 | 87,5 | — | 87,5 |
| | 0,9 | 55,5 | 55,5 | 55,5 | | 0,9 | 85,5 | — | 85,5 |
| $K_\alpha$ Fe | 0,3 | 89 | 91 | 90 | $K_\alpha$ Mo | 0,3 | 98 | — | 98 |
| | 0,5 | 82 | 82 | 82 | | 0,5 | 97 | — | 97 |
| | 0,8 | 73,5 | 73 | 73,5 | | 0,8 | 95 | — | 95 |
| | 0,9 | 72 | 71 | 71,5 | | 0,9 | 94,5 | — | 94,5 |

Рентгеновские трубки с хромовым и железным зеркалами анодов при всех измерениях работали в режиме 8 kV, 2 mA, с медным —12 kV, 2 mA и с молибденовым 25 kV, 2mA. Таким образом, напряжение на рентгеновской трубке превышало соответствующее напряжение возбуждения характеристического излучения не более чем на 20÷25%. Такой режим работы трубок обеспечил положение, при котором фон рассеянных рентгеновых лучей в районе отраженной $K_\alpha$-линии соответствующего излучения был менее 1 %.

Таблица 4

**Значения $\mu/\rho$ бериллия, рассчитанные по данным табл. 3**

| Излучение | Счетчики: Гейгера | Счетчики: сцинтилляционный | Среднее значение |
|---|---|---|---|
| $K_\alpha$ Cr | 3,5∓0,2 | 3,6∓0,2 | 3,5∓0,2 |
| $K_\alpha$ Fe | 2 ∓0,2 | 2∓0,2 | 2∓0,2 |
| $K_\alpha$ Cu | 0,93∓0,1 | | 0,93∓0,1 |
| $K_\alpha$ Mo | 0,32∓0,03 | | 0,32∓0,03 |

Результаты проведенных измерений сведены в табл. 3 и 4 и на рис. 2.

Контрольные измерения $\mu/\rho$ алюминия на излучениях $K_\alpha$ Cr, Fe и Cu были проведены с алюминиевой фольгой толщиной 20 $\mu$. Толщина фольги при измерениях на излучении $K_\alpha$ Mo была равна 40 и 80 $\mu$. Кроме того, для проверки совпадения значений $\mu/\rho$ алюминия при различных толщинах были взяты образцы толщиной 10, 20, 30, 40 и 50 $\mu$ и измерены на излучении $K_\alpha$ Fe на обоих типах счетчиков. Разброс величин $\mu/\rho$ алюминия для указанных толщин для каждого типа счетчика не превышал ±5 %, а разница между средними значениями $\mu/\rho$ для обоих типов счетчиков не превышала 2 %.

Рис. 2. Зависимость $I/I_0$ и $\mu/\rho$ Be от $\lambda$

В табл. 5 приведены значения $\mu/\rho$ алюминия, опубликованные в литературе и полученные в настоящей работе. Как видно из таблицы, совпадение результатов вполне удовлетворительное. Это сравнение еще раз подтверждает правильность примененной методики исследования.

Спустя два года после проведения основной серии измерений, были проведена еще одна серия измерений $\mu/\rho$ Be на излучениях $K_\alpha$ Cr, Fe и Cu, причем были взяты два образца отечественного промышленного вакуумно-плотного бериллия толщиной 0,72 и 0,83 мм и один образец —бериллиевое окно толщиной 0,8 мм из рентгеновской трубки для структурного анализа фирмы Machlett (США). Перед измерениями поверхность окна зачищалась. Результаты этой серии измерений представлены в табл. 6

Таблица 5

**Значения $\mu/\rho$ алюминия**

| Излучение | [9] | [4] | [2] | [10] | [5] | Наша работа |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_\alpha$ Cr | 144 | — | 150 | — | 149 | 148 |
| $K_\alpha$ Fe | 97 | — | 94,0 | 96,6 | 92,8 | 97 |
| $K_\alpha$ Cu | 50 | 48,5 | 48,5 | 48,5 | 48,5 | 48 |
| $K_\alpha$ Mo | — | — | — | 5,35 | 5,3 | 6,2 |

Таблица 6

**Значения $\mu/\rho$ бериллия**

| Излучение | $x$=0,72 мм | $x$=0,83 мм | $x$=0,8 мм Machlett |
|---|---|---|---|
| $K_\alpha$ Cr | 3,2 | 3,3 | 6,5 |
| $K_\alpha$ Fe | 2,1 | 1,95 | 4,05 |
| $K_\alpha$ Cu | 1,05 | 0,97 | 2,6 |

Как видно из таблицы, $\mu/\rho$ отечественного бериллия в 2÷2,5 раза меньше, чем зарубежного.

Проведенная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Полученные в настоящей работе значения $\mu/\rho$ бериллия для мягких рентгеновых лучей с энергией 5÷10 keV (2,3÷1,5 Å) отличаются от опубликованных ранее примерно в 1,5 раза.

2. Хорошее совпадение результатов измерения на одинарном и двойном кристалл-спектрометрах; на счетчике Гейгера и сцинтилляционном счетчике; совпадение значений $\mu/\rho$ алюминия, опубликованных ранее и полученных в настоящей работе; сравнительные измерения на отечественном и зарубежном бериллии — все это подтверждает правильность полученных результатов.

3. Опубликованные в литературе значения $\mu/\rho$ бериллия для мягких рентгеновых лучей, значительно отличающиеся друг от друга, являются завышенными вследствие недостаточной чистоты бериллия, употреблявшегося в экспериментах.

Этот вывод подкрепляется также тем, что значения $\mu/\rho$ бериллия для излучения $K_\alpha$ Mo, наиболее жесткого из исследованных излучений, довольно хорошо совпадают друг с другом у всех авторов и с результатами настоящей работы.

4. Выходные окна отечественных промышленных рентгеновских трубок из бериллия толщиной 0,7÷0,8 мм эквивалентны по поглощению лучей в области 5÷10 keV бериллиевым окнам зарубежных трубок толщиной 0,4÷0,5 мм.

5. Отечественный промышленный вакуумно-плотный бериллий имеет высокую степень чистоты, более высокую, чем бериллий, выпускаемый за рубежом.

Авторы выражают благодарность М. М. Уманскому, Е. М. Фридман и Г. М. Николаенко за помощь в работе и ряд ценных советов.

Госзавод Управления радиотехнической промышленности Ленинградского совнархоза

**Цитированная литература**

1. Комптон А., Алисон С., Рентгеновские лучи, стр. 650.—Гостехтеоретиздат, М., 1941.
2. Хараджа Ф. Н., Общий курс рентгенотехники, стр. 551.—Госэнергоиздат, М., 1956.
3. Taylor I., Parrish W., Review of Scientific Instruments, 26, *4*, 368 (1955).
4. Раков В. И., Электронные рентгеновские трубки, стр. 114.— Госэнергоиздат, М., 1952.
5. Klug H. P., Alexander Z. E., X.-Ray Diffraction Procedures for Polycristalline and Amorphous Materials, p. 439.—Mellon Institute, New York, 1954.
6. Atlee Z. I., General Electric Review, 46, *4*, 233 (1943).
7. Rogers T. H., Non Destructive Testing, 12, *2*, 34 (1953).
8. Кэй Д., Лэби Т., Справочник физика-экспериментатора, стр. 62.—ИЛ., М., 1949.
9. Корсунский М. И., Физика рентгеновских лучей, стр. 112.—ОНТИ, 1936.
10. Справочные таблицы по рентгеновской спектроскопии, стр. 38. — Изд. АН СССР, М., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Б. М. РОВИНСКИЙ, В. Г. ЛЮТЦАУ и А. И. АВДЕЕНКО

# РЕНТГЕНОВСКАЯ ТЕНЕВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Рентгеновская микроскопия стала успешно развиваться и достигла серьезных результатов лишь за последнее десятилетие. Обусловлено это в значительной мере тем, что показатель преломления рентгеновых лучей всех известных веществ весьма близок к единице. Из-за этого не удалось изготовить в достаточной мере короткофокусные линзы, необходимые для создания рентгеновского микроскопа, по принципу действия подобного оптическому; не удалось также осуществить рентгеновский микроскоп, в котором роль линз выполняли бы зонные пластинки *.

Более успешными и перспективными оказались другие методы получения увеличенного рентгеновского изображения. Один из них заключается в создании отражательного микроскопа, в котором используется полное внешнее отражение и фокусирование рентгеновых лучей зеркальными поверхностями сложной формы либо отражение от определенным образом выбранных кристаллографических плоскостей и фокусирование лучей изогнутыми кристаллами. Другой метод состоит в получении увеличенного теневого изображения просвечиваемого объема. В настоящей статье излагаются некоторые результаты, полученные вторым методом.

## Способы получения рентгеновского теневого изображения

Рентгеновское теневое изображение получается в настоящее время четырьмя способами, схематически изображенными на рис. 1. По способу, называемому контактной микрорентгенографией [1—3] (рис. 1,*а*), изображение получается просвечиванием объекта, находящегося в хорошем контакте с фотопластинкой. Изображение на фотопластинке в натуральную величину затем увеличивается или просматривается под микроскопом. Способ этот прост, но для достижения хороших изображений необходимо применять острофокусные трубки с соответственно подобранным и хорошо отфильтрованным или очень мягким излучением; он требует также длительных экспозиций на мелкозернистых фотографических пластинках и соответствующей их обработки [3]. Разрешение, получаемое на хороших мелкозернистых пластинках, по-видимому, не превосходит 1 $\mu$. Разрешающая способность контактной микрорентгенографии ограничивается, с одной стороны, качеством фотографической эмульсии и несовершенством контакта, вследствие которого полностью не устраняется явление дифракции; с другой стороны, предельное разрешение контактного метода определяется разрешающей способностью светового микроскопа ($\sim 0,25$ $\mu$) или увеличительного устройства.

Более удачным, хотя и более сложным, способом получения увеличенного теневого изображения является способ, при котором используется «точечный» источник рентгеновых лучей. На рис. 1 (*б* и *в*) представлены в схематическом виде два типа устройств для получения теневого изображения. В устройстве (рис. 1,б), сконструированном Косслеттом и Никсоном, электроны, испускаемые раскаленной нитью (катод), фокусируются двумя электромагнитными линзами на мишени—аноде [4,5]. Получаемый пучок электронов весьма малого сечения возбуждает в очень тонком

* Зонные пластинки для рентгеновых лучей пытался изготовить в Московском государственном университете более двадцати лет назад В. А. Корчагин.

полупрозрачном аноде (из вольфрама, золота, серебра, меди) мягкие рентгеновы лучи. На пути лучей, выпускаемых в воздух или в вакуумную камеру, помещаются просвечиваемый образец и фотопластинка, на которую проектируется рентгеновское теневое изображение. К недостаткам метода следует отнести то, что вместе с рентгеновыми лучами на фотопластинку попадают электроны, засвечивающие и портящие изображение.

Для уменьшения экспозиции изображение проектируется не на оптимальном расстоянии фотопластинки от анода, а на более близком. Пре-

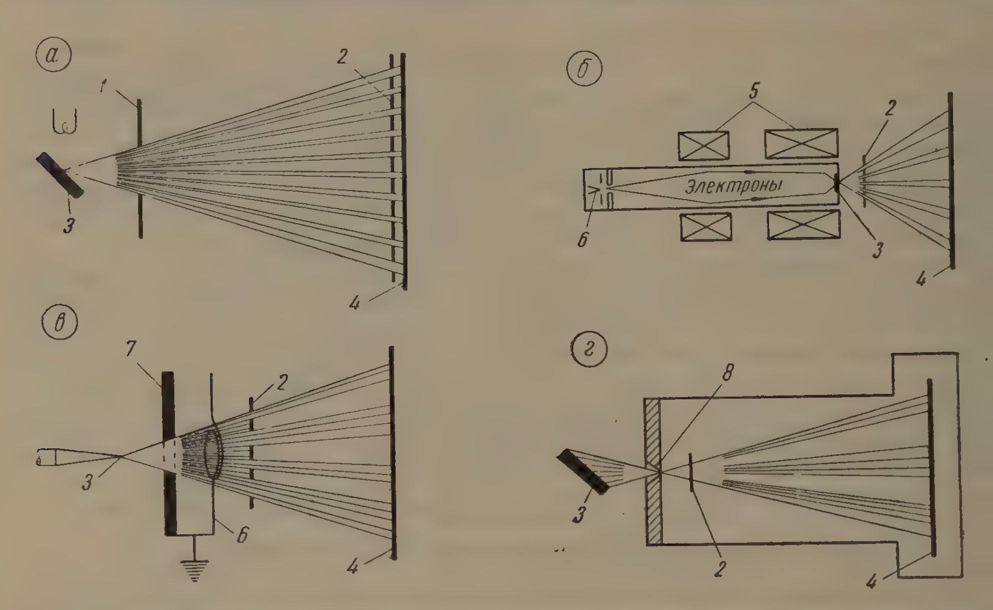



Рис. 1. Принципиальные схемы способов получения рентгеновского теневого изображения: *а* — метод контактной микрорентгенографии, *б* — схема Косслетта и Никсона [4], *в* — микропроектор игольчатого типа [6, 7], *г* — метод камеры-обскуры [8]; *1* — ограничительная диафрагма, *2* — образец, *3* — анод, *4* — пленка, *5* — электромагнитные линзы, *6* — катод, *7* — электростатическая линза, *8* — диафрагма

дельное же оптимальное увеличение (до $\times 2000$) достигается последующим фотографическим увеличением. Разрешающая способность теневого микроскопа Косслетта и Никсона (последней модели) достигает 0,1—0,2 μ [5]. Экспозиция невелика: 5—30 мин; она зависит от просвечиваемого вещества и толщины образца. Съемки производятся при напряжениях 8—10 kV.

В разработанном нами устройстве [6, 7], представленном в схематическом виде на рис. 1, *в*, используется другой конструктивный принцип получения «точечного» источника рентгеновых лучей. Фокусирование электронов, испускаемых раскаленной нитью — катодом, осуществляется электростатически и путем направления электронного пучка на край весьма остро заточенной электролитическим способом иглы — анода. Радиус острия иглы может быть легко доведен до 0,01 μ. Однако электроны попадают не только на острие иглы, но также на ее боковую коническую поверхность, прилегающую к острию. Величина последней определяется фокусирующим устройством — формой и размерами диафрагмы, формой и диаметром катода (катодной петли) и, в очень большой степени,— центровкой острия иглы — анода, фокусирующей диафрагмы и катодной петли. Встречное направление рентгеновых лучей и электронного пучка обеспечивает сохранность выходного окна, расположенного на очень близком расстоянии от катода, и чистоту рентгеновского изображения. Лучи выпускаются в воздух или в вакуумную камеру, в которой уста-

навливаются образец и фотографическая пластинка, на которой проектируется теневое изображение. В описанном ранее микропроекторе [6, 7] удалось достигнуть разрешения около 0,6 μ. Съемки производились в вакууме или в воздухе при напряжениях 6—10 kV.

Рентгеновское теневое изображение легко получается, как известно, в простейшем оптическом приборе — в камере-обскуре, теория которой была разработана еще Кеплером. Для получения камеры-обскуры большого разрешения нами была изготовлена камера-обскура с диаметром отверстия около 0,5 μ [8]. На этой камере, схема которой представлена на рис. 1, *г*, авторами были получены хорошие рентгеновские теневые изображения с высоким разрешением (менее 1 μ). Дальнейшего усовершенствования и применения метод получения увеличенного теневого изображения при помощи камеры-обскуры, однако, еще не получил вследствие малой светосилы прибора. Последующая работа в этом направлении связана с подбором соответствующего источника рентгеновых лучей.

Как рентгеновский микроскоп Косслетта и Никсона, так и рентгеновский микропроектор авторов настоящей статьи обладают хорошей светосилой. Вследствие особо благоприятных условий отвода тепла удельная нагрузка на аноде достигает в них около 100 kW мм$^{-2}$, при анодном токе — всего лишь в 1—5 μA.

Разработка рентгеновского микроскопа теневого типа была начата в Кевендишской лаборатории Кембриджского университета Косслеттом и Никсоном в 1947—1948 гг. [9]. В СССР работа в этом направлении была начата независимо авторами статьи в ИМАШ АН СССР в 1952—1953 гг. В настоящее время работа по конструированию рентгеновских микроскопов теневого и отражательного типов проводится в лабораториях ряда стран [10]. Однако созданные лабораторные модели микроскопов являются пока единичными опытными образцами. Первые промышленные образцы теневых микроскопов выпущены в США в конце 1958 г.

Предельное разрешение, которое можно получить теневым методом, оценивается Косслеттом в 70—100 Å [11]. При этом следует иметь в виду, что предельное увеличение, получаемое в рентгеновском микроскопе, определяется контрастностью изображения, повышение которого связано с понижением рабочего напряжения. Указанная предельная разрешающая способность не достигнута еще ни в одной из конструкций рентгеновского микроскопа, и поэтому для его усовершенствования необходимо приложить еще много усилий.

Немаловажное значение для развития рентгеновской теневой микроскопии имеет оценка ее возможностей и установление ее специфики. Рентгеновский теневой микроскоп и в дальнейшем не достигнет, по-видимому, разрешающей способности электронного микроскопа. Что же касается оптического микроскопа, то уже в настоящее время имеющиеся лабораторные модели рентгеновского теневого микроскопа достигли и даже несколько превышают его разрешающую способность. Поэтому существенно важным является проведение работ, позволяющих качественно сравнить рентгеновское теневое изображение с результатами, получаемыми методами световой микроскопии. Это позволит установить области рационального применения рентгеновской микроскопической техники.

## Новая модель рентгеновского микропроектора

Описываемая ниже новая модель рентгеновского теневого микроскопа в конструктивном отношении представляет собою микропроектор игольчатого типа [6, 7], принципиальная схема которого представлена на рис. 1, *в*.

Длительность работы микропроектора после юстировки определяется вакуумом, который тем выше и лучше сохраняется, чем меньше в нем вакуумных уплотнений. В ранее описанном микропроекторе [6, 7] доволь-

но много вакуумных уплотнений — в этом одна из причин, приведших к его переконструированию; другая, более важная причина была связана с необходимостью улучшения условий юстировки основных элементов микропроектора, определяющих величину фокуса и, следовательно, разрешающую способность микропроектора. Наконец, третья причина, приведшая к переконструированию микропроектора, была связана с необходимостью уменьшения чувствительности его к сотрясениям, размывающим рентгеновское изображение.

Ход лучей в новом микропроекторе вертикальный. Сконструирован микропроектор так, что содержит одно единственное вакуумное уплотнение. Проектирующее устройство, представляющее отдельный узел, изображено в разрезе на рис. 2. В корпус *1*, изготовленный из тефлона, вставлен держатель анода *2* с иглой *3*. Тремя боковыми винтами *4* и подающим винтом *5* анод точно центрируется и подается на требуемую

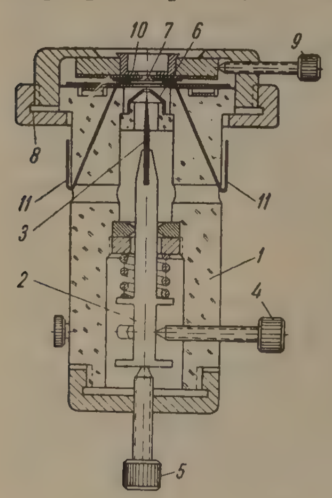



Рис. 2. Проектирующее устройство новой модели рентгеновского игольчатого микропроектора: *1* — корпус из тефлона, *2* — держатель анода, *3* — игла, *4* — боковые винты, *5* — подающий винт, *6* — фокусирующая диафрагма, *7* — нить накала — катод, *8* — накидная гайка, *9* — подающие винты, *10* — держатель образца, *11* — выводы тока накала

высоту. Установка и центрировка иглы-анода, фокусирующей диафрагмы *6* и нити накала-катода в виде кольцевой петли *7* осуществляется под микроскопом. Для этого корпус *1* с вмонтированными деталями, т. е. весь представленный на рис. 2 узел, устанавливается в специальном держателе на столике микроскопа. При помощи накидной гайки *8* и трех подающих винтов *9* катод центрируется и устанавливается на требуемом расстоянии от фокусирующей диафрагмы. Просвечиваемый образец укладывается в держатель *10*. Высокое напряжение подается к аноду, а ток накала к выводам *11*, один из которых заземлен. Проектирующее устройство, представленное на рис. 2, после юстировки переносится со столика микроскопа в микропроектор.

Для съемок в воздухе предусмотрено устройство в виде укороченного накидного колпака с целлофановым окном для выпуска лучей и отдельный держатель с кассетой. Укороченный колпак с целлофановым окном позволяет также проверять правильность центровки основных элементов микропроектора и иглы-анода в рабочем состоянии. Для этого на колпак насаживается специальный штатив с микроскопом.

Разрешающая способность микропроектора определяется, как уже указывалось выше, не только степенью заточки иглы-анода, но также точностью центровки и размерами и формой фокусирующего устройства и катодной петли. Опытным путем было установлено, что при расстоянии от острия до диафрагмы, равном 0,2 мм, наилучшая фокусировка достигается при диаметре фокусирующей диафрагмы 0,1 мм и диаметре кольцевой петли-катода 0,15 мм, свернутой из вольфрамовой проволоки $\phi$ 0,023 мм и помещенной на расстоянии 0,2 мм от диафрагмы.

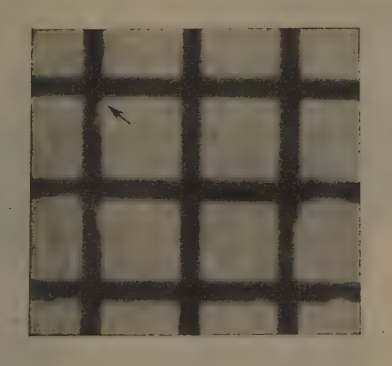
Образец укладывается в микропроекторе на расстоянии не ближе 0,2 мм от катода; тогда общее расстояние от образца до анода достигает около 0,6 мм. При наибольшем расстоянии от фотопленки до анода, равном около 400 мм, получаем максимальное прямое увеличение около $\times 650$. По-

лученное рентгеновское теневое изображение может быть увеличено затем фотографическим путем до оптимальной величины — ×2000.

Разрешающая способность микропроектора, определяемая величиной эффективного сечения источника рентгеновых лучей, оценивалась нами по микрофотографиям сетки и по результатам выявления деталей на микрофотографиях различных объектов.

Хороший вакуум достигается в новой модели микропроектора через 5—30 мин после подключения вакуумной системы. Съемки могут производиться при напряжениях от 1 до 15 kV и силе тока 1—5 μA. Аноды-иглы изготовляются нами из вольфрама, молибдена, железа, никеля, кобальта и хрома.

На рис. 3 представлена рентгеновская микрофотография сетки при прямом увеличении ×400 и общем увеличении ×2000. Толщина ребра



*а*



*б*

Рис. 3. Рентгеновская микрофотография сетки: *а* — прямое увеличение ×400, *б* —общее увеличение ×2000. Излучение от W анода, напряжение 6 kV, сила тока 2 μA, экспозиция 5 мин

сетки 5 μ, размер ячейки — 50 μ. Эта сетка довольно груба и не позволяет оценить с требуемой точностью получаемое на микрофотографиях разрешение. По микрофотографии, представленной на рис. 3, разрешающую способность микропроектора можно оценить примерно в 0,5 μ; в других случаях ее удается оценить примерно в 0,2 μ.

## Некоторые примеры практического использования рентгеновской микроскопической техники

Наиболее полное представление об областях рационального применения рентгеновской микроскопической техники может быть получено лишь по результатам исследований, выполненных с ее помощью. Такие исследования нами проводятся, и первые результаты уже получены [12, 13].

Рентгеновская микроскопическая техника [14], подобно обычной световой микроскопии, может применяться в самых разнообразных областях научного исследования. Можно указать по меньшей мере пять основных областей ее применения — это исследования: деталей строения биологических объектов и микроорганизмов, гистологических препаратов, минералогических срезов и образцов, изготовленных из минерального сырья; микростроения образцов и продуктов органического синтеза и образцов из металлов и сплавов, подвергнутых термической и механической обработке. Ниже приводится несколько рентгеновских микрофотографий, полученных авторами при проведении специальных исследований.

На рис. 4 представлена микрофотография задней ножки комара (anofeles) при увеличении ×700. Ножка комара снималась в непрепарированном виде. На микрофотографии хорошо видно внутреннее ее строение.

На внешнем контуре ножки отчетливо видны игольчатые «волоски» *а* и *б* (к волоску *б* прилипла пылинка). По этим «волоскам» легко оценить разрешающую способность микроскопа: она достигает, по-видимому, около 0,2 μ. Контрастность изображения, полученного при напряжении 4 kV, позволяет различать на микрофотографии детали толщиною около 0,1 μ. Рис. 4 в общем хорошо демонстрирует возможность исследования внутреннего строения биологических объектов в непрепарированном виде. Для получения таких деталей строения в видимом свете необходимо было бы изготовить тонкие срезы и подвергнуть их соответствующей обработке.

На рис. 5 представлены рентгеновские микрофотографии гистологических препаратов — срезов костной ткани человека и крысы. Срезы эти были изготовлены довольно грубым микротомом. В поле зрения светового микроскопа по этим срезам не удалось получить необходимых сведений

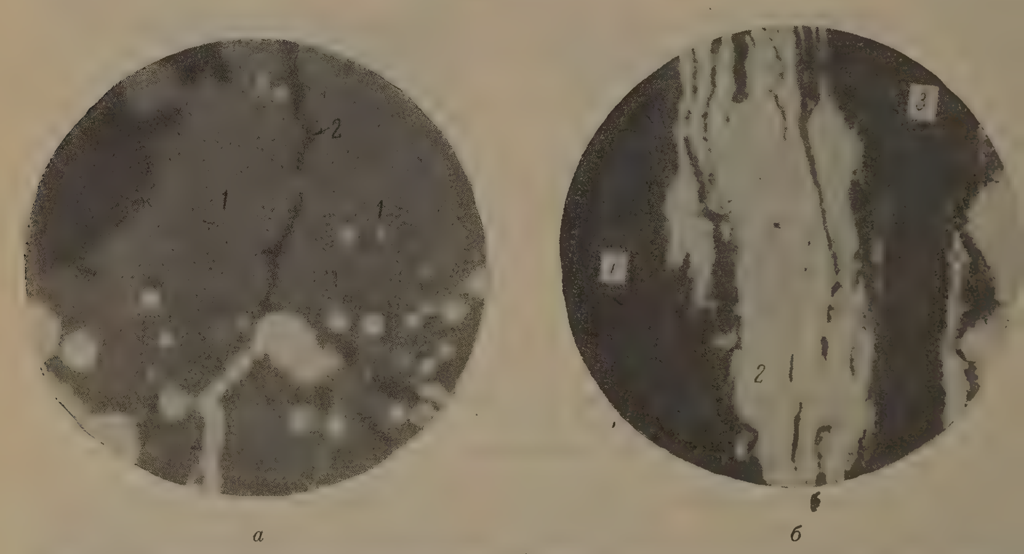



Рис. 6. Рентгеновские микрофотографии образцов из минерального сырья: *а* — агломерат криворожской руды; увеличение ×80, толщина среза 0,04 мм, Ni анод, 12 kV, 5 μA; экспозиция 30 мин; *б* — каменный уголь; толщина образца 0,08 мм; увеличение ×550, Ni анод, 5 kV, 3 μA, экспозиция 5 мин

о строении костной ткани. На рис. 5, *а* представлена микрофотография среза кости человека (увеличение × 600), подвергшейся длительному воздействию ионизирующего излучения (лучевая болезнь): *1* — участки непораженной костной ткани и *2* — участки пораженной обескальцинированной (размягченной) костной ткани. Размеры «пор», возникших под действием ионизирующего излучения, достигают многих микронов. На рис. 5, *б* представлена микрофотография (× 400) задней лапки крысы, облучавшейся через 28 дней после перелома дозами ионизирующего излучения: *1* — нормальная костная ткань, *2* — регенерированная костная ткань — коллаген и *3* — коллаген в процессе окостенения.

На рис. 6 представлены рентгеновские микрофотографии образцов минерального состава: *а* — микрофотография (× 80) образца из агломерата криворожской руды (минеральный состав образца удалось установить по почернению участков *1* и *2*; соотношение почернения этих участков оказалось в хорошем согласии с рассчитанным для фаялита ($2FeO \cdot SiO_2$) *1* и магнетита ($Fe_3O_4$) *2*), а также *б* — микрофотография среза каменного угля (× 550); на черном фоне микрофотографии (уголь) *1* резко выделяются включения пирита *2* и тонкие прожилки кварца *3*. Толщина прожилок кварца 2—3 μ. При просмотре среза на обычном микроскопе и в поляризованном свете прожилки не видны.




Рис. 4. Рентгеновская микрофотография части задней ножки комара (anofeles); увеличение ×700. Излучение от W анода, напряжение 4 kV, сила тока 3 μA, экспозиция 15 мин





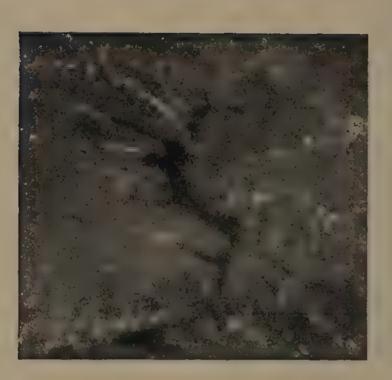


а б

Рис. 5. Рентгеновские микрофотографии гистологических срезов костной ткани; *а* — кость человека, пораженная лучевой болезнью; увеличение ×600; W—анод, 3kV, 4 μA; экспозиция 20 мин; *б* — раздробленная кость лапки крысы, подвергнутой облучению дозами ионизирующего излучения через 28 дней после раздробления в состоянии регенерации; увеличение ×400; W—анод, 3 kV, 4 μA; экспозиция 10 мин



*а*



*б*

Рис. 7. Рентгеновские микрофотографии образцов, изготовленных из сплавов: *а* — бронза, содержащая 18% олова, прокованная и отожженная (450°, 150 час); толщина образца 0,02 мм, увеличение ×650, W — анод, 15 kV, 5 μA, экспозиция 45 мин; *б* — алюминиевый сплав сложного состава АЛ-19, толщина образца 0,02 мм, увеличение ×800, W—анод, 12 kV, 3 μA, экспозиция 40 мин

На рис. 7 даны микрофотографии металлических образцов. Первый образец был изготовлен из оловянистой бронзы с содержанием 18% олова (рис. 7, *а*). Сплав был деформирован и подвергнут гомогенизирующему отжигу при 450° в продолжение 150 час. На микрофотографии (×650) хорошо видно дендритное строение сплава. Толщина дендритных стволов 1—2 μ. На обычных фотографиях микродендритное строение сплава не обнаруживается. Образец, изображенный на рис. 7, *б*, изготовлен из сплава алюминия сложного состава (АЛ-19) [13]. Образец был изготовлен из детали, подвергнутой испытанию на длительную прочность при температуре 300° в продолжение 100 час, при напряжении 6,5 кг мм$^{-2}$.

На рисунке хорошо видны выделения в виде белых прослоек и темное пятно сложной формы — зародыш разрушения (микротрещина). Средствами обычной металломикроскопии в этом образце не удалось обнаружить выделений и микротрещин, так как не удалось подобрать для него необходимый травитель.

Институт машиноведения
Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Sharpe R. S., X-Ray Microscopy and Microradiography, p. 550. — Academic Press inc, N.-Y., 1957.
2. Votava E., Bergherau A., Gillete R. H., X-Ray Microscopy and Microradiography, p. 603, — Academic Press inc, N.-Y., 1957.
3. Ровинский Б. М., Гомбашидзе Н. Д., Заводск. лаборатория, *2*, 157 (1951).
4. Cosslett V. E., Nixon W. C., J. Appl. Phys., 24, 616 (1953).
5. Nixon W. C., Nature, 175, 1078 (1955).
6. Ровинский Б. М., Лютцау В. Г., Авдеенко А. И., Изв. АН СССР. Сер. физ. 20, 848 (1956).
7. Rovinsky B. M., Lutzau V. G., Avdeyenko A. I., X-Ray Microscopy and Microradiography, p. 269.— Academic Press inc., N.-Y., 1957
8. Ровинский Б. М., Лютцау В. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 853 (1956).
9. Nixon W. C., Baez Albert V., Lectures on the X-Ray Microscopy at the University of Redbands.— Redbands, California, 7—29 February, 1956.
10. X-Ray Microscopy and Microradiography.— Academic Press inc, N.-Y., 1957.
11. Косслетт В. Е., Сб. Применение электронной микроскопии (перев. с англ.).— Гос. научно-техн. изд., 1957.
12. Поляков В. А., Лютцау В. Г., Экспериментальная хирургия, *10* (1959).
13. Колобнев И. Ф., Лютцау В. Г., Аристова Н. А., Металловедение и обработка металлов, *11* (1959).
14. Лютцау В. Г., Заводск. лаборатория, *3* (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. М. БУТСЛОВ

# ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ УСИЛИТЕЛИ ЯРКОСТИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Современные диагностические и промышленные рентгеновские установки состоят из источника рентгеновых лучей, представляющего собой ту или другую рентгеновскую трубку с соответствующим источником электропитания, и рентгеновского люминесцирующего экрана с соответствующими устройствами, позволяющими проводить непосредственное визуальное наблюдение изображения или фотографирование. Яркость и разрешающая сила современных рентгеновских люминесцентных экранов для визуальных наблюдений и, особенно, для получения фотоснимков изображения недостаточны; поэтому возникает необходимость использования рентгеновых лучей высокой жесткости и большой интенсивности. Рентгеновские установки получаются весьма громоздкими, и, что самое главное, они весьма опасны для здоровья как пациентов, так и обслуживающего персонала. Небольшое снижение жесткости или интенсивности рентгеновых лучей приводит к необходимости работать оператору или врачу при глубокой адаптации, т. е. в затемненных помещениях, что, в свою очередь, накладывает дополнительные трудности и неудобства эксплуатации таких установок и тем самым ограничивает их применение.

Для существенного снижения в первую очередь интенсивности, а в некоторых случаях и жесткости рентгеновых лучей было предложено использовать электронно-оптический преобразователь с весьма большим уменьшением электронного изображения. Результаты этих работ в открытой печати впервые были опубликованы фирмой Вестингауз в 1948 г. В Советском Союзе специальные усилители яркости рентгеновского изображения независимо от американцев были построены в 1950 г. Несколько позже голландцы (фирма Филиппс) разработали несколько типов рентгеновских электронно-оптических усилителей яркости, различающихся в основном диаметром рабочей части рентгеновского экрана. С этими усилителями был построен ряд специализированных рентгеновских аппаратов, работающих с уменьшенной интенсивностью рентгеновского излучения.

Схема разработанного американцами и голландцами устройства рентгеновского электронно-оптического преобразователя приведена на рис. 1. Такой преобразователь состоит из стеклянной колбы *1*, внутри которой помещена алюминиевая чашка *2*. Непосредственно на чашке находится рентгеновский люминесцентный экран *3*. На поверхность этого экрана нанесен полупрозрачный сурьмяно-цезиевый фотокатод *4*, обладающий высокой чувствительностью в области излучения рентгеновского экрана. Боковые стенки колбы покрыты электропроводящим слоем *5*. Анод преобразователя представляет собой алюминиевый конус *6*, внутри которого помещен металлизированный флуоресцирующий экран *7*. В рабочем режиме между алюминиевой чашкой и анодом прикладывается напряжение порядка 20—25 kV. В этом случае в пространстве алюминиевая чашка — анод образуется электростатическое поле, под действием которого все электроны, вышедшие из некоторой точки фотокатода, вновь собираются

в одну «точку» на экране с некоторым диаметром кружка размытия, величина которого определяется соотношением

$$\Delta_1 = km\frac{v_0}{E}, \quad (1)$$

где $k$ — постоянный коэффициент, равный 1, 2, $m$ — электронно-оптическое увеличение изображения, $v_0$ — начальная скорость электронов, $E$ — напряженность электрического поля у фотокатода.

Между проводящим слоем *5* и алюминиевой чашкой *2* прикладывается некоторая разность потенциалов, необходимая для более точной фокусировки электронов, вылетевших из каждой точки фотокатода. Из формулы (1) видно, что четкость электронного изображения в преобразователе при прочих равных условиях определяется напряженностью электрического поля $E$ у фотокатода, которая, в свою очередь, связана с геометрией преобразователя и приложенным ускоряющим напряжением выражением:

$$E = \frac{8U_c}{3D} + \frac{6U}{D\ln\frac{D}{d}}e^{-\frac{4,8}{D}L_к}, \quad (2)$$

где $U_c$ — потенциал на боковом проводящем слое *5*, $D$ — диаметр катодной колбы, $d$ — диаметр отверстия в конусе анода *6*, $U$ — ускоряюще- напряжение, $L_к$ — расстояние от катода до анода.

Из формулы (2) видно, что напряженность электрического поля у фотокатода весьма резко падает с увеличением $D$ и $L_к$, а построение опи-

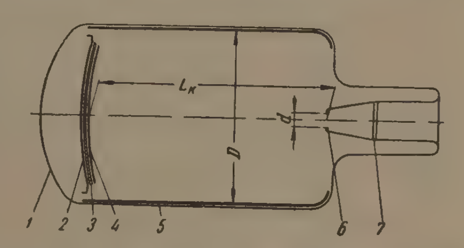



Рис. 1. Схема устройства рентгеновского электронно-оптического преобразователя: *1* — стеклянная колба, *2* — алюминиевая чашка, *3* — люминесцентный экран, *4* — сурьмяно-цезиевый фотокатод, *5* — электропроводящий слой, *6* — алюминиевый конус, *7* — флуоресцирующий экран

санных рентгеновских преобразователей с существенным коэффициентом усиления яркости требует наличия малых значений $m$, что, в свою очередь, вызывает необходимость больших значений $L_к$. Таким образом, уменьшение $E$ приводит к уменьшению четкости изображения рентгеновского преобразователя. В описанном фирмой Филиппс рентгеновском преобразователе $m=0{,}1$; $U=25$ kV, $U_c = 200$ V, $D=165$ мм, $d=8$ мм; $L_к = 185$ мм. Если теперь подсчитать для такого преобразователя напряженность поля у фотокатода по формуле (2), то окажется, что $E \approx 48$ V см$^{-1}$. При этом значении $E$ диаметр кружка размытия $\Delta_1$, отнесенный к фотокатоду при $v_0 = 0{,}5$ V, определится по формуле (1):

$$\Delta_1 = 1{,}2\frac{v_0}{E} = 1{,}2\frac{0{,}5}{48} = 0{,}0125 \text{ см}.$$

Разрешающая сила $N_1$ преобразователя будет

$$N_1 = \frac{1}{\Delta_1} = \frac{1}{0{,}0125} = 80 \text{ см}^{-1}, \quad (3)$$

т. е. разрешающая сила на оси такого электронно-оптического преобразователя без учета разрешающей силы рентгеновского экрана составляет 8 штрихов на 1 мм фотокатода.

Из электронной оптики известно, что из-за наличия кривизны поля электронного изображения у описанных электронно-оптических преобразователей четкость изображения весьма сильно падает при удалении от центра фотокатода к его краю. Диаметр кружка размытия за счет кривизны

поля определяется уравнением:

$$\Delta_2 = \frac{y^2}{R}\sqrt{\frac{v_0}{U}}, \qquad (4)$$

где $y$ — величина удаления от центра катода к краю, $R$ — радиус кривизны электронного изображения.

Если теперь положить $y=5$ см, $R=3$ см, то

$$\Delta_2 = \frac{25}{3}\sqrt{\frac{0,5}{25\cdot 10^3}} = 0,037 \text{ см},$$

а разрешающая сила в точке, удаленной на 50 мм от центра, определится выражением:

$$N_2 = \frac{1}{\Delta_2} = \frac{1}{0,037} = 27 \text{ см}^{-1}$$ (штрихов на миллиметр катода).

Сравнивая полученные значения $N_1$ и $N_2$, мы видим, что при приближении к краю четкость изображения весьма существенно уменьшается.

Из работ по рентгеновским экранам известно, что оптимальные по толщине рентгеновские экраны, работающие при жесткости рентгеновских лучей около 75 kV, имеют разрешающую силу $N_3 \simeq 3$ штр мм$^{-1}$. Сопоставляя значения $N_1$, $N_2$ и $N_3$, мы видим, что разрешающая сила рентгеновского преобразователя как на оси, так и на краях фотокатода должна быть близка к разрешающей силе рентгеновского экрана. И действительно, непосредственные измерения разрешающей силы у рентгеновских преобразователей фирмы Мюллер показали, что их разрешающая сила — около 2,5 штр мм$^{-1}$ катода. Если это разрешение пересчитать на выходной флуоресцирующий экран преобразователя при $m = 0,1$, то оно окажется около 25 штр мм$^{-1}$ экрана.

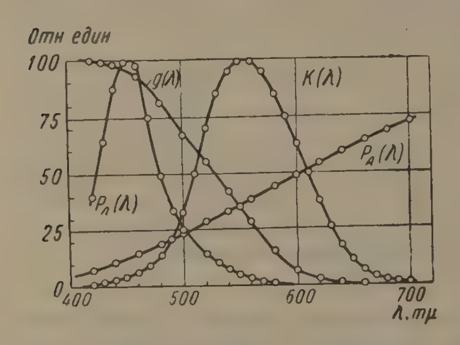



Рис. 2. Спектральные характеристики чувствительности глаза ($K(\lambda)$), полупрозрачного сурьмяно-цезиевого фотокатода $g(\lambda)$, излучения люминофора $P_л(\lambda)$ и источника А ($P_A(\lambda)$)

Яркость изображения на выходном экране в описанном электронно-оптическом преобразователе определяется формулой:

$$B' = \frac{\pi\varphi\gamma U}{m^2} B, \qquad (5)$$

где $\varphi$ — чувствительность фотокатода в Алм$^{-1}$, $\gamma$ — светоотдача выходного экрана преобразователя в свечах на ватт, $U$ — ускоряющее напряжение в V, $m$ — электронно-оптическое увеличение изображения, $B$ — яркость изображения на рентгеновском экране в преобразователе в направлении на фотокатод.

Обычно чувствительность фотокатода $\varphi$ измеряют в микроамперах на люмен излучения источника А, т. е. излучения при цветовой температуре 2850° К. В случае же рентгеновского электронно-оптического преобразователя источником является излучение рентгеновского экрана, и, следовательно, в формуле для определения коэффициента яркости изображения для рентгеновского преобразователя необходимо чувствительность фотокатода пересчитать к излучению рентгеновского экрана.

Для указанного пересчета $\varphi$ нам необходимо знать кривые излучения рентгеновского экрана и источника А, а также кривые спектральной чувствительности фотокатода и глаза.

Обычно в рентгеновских электронно-оптических преобразователях рентгеновский экран изготовляется из сульфида цинка, активированного серебром. Кривая излучения для этого типа люминофора $P_л(\lambda)$ приведена

на рис. 2. Наиболее эффективным приемником для излучения этого экрана из известных фотокатодов является полупрозрачный сурьмяно-цезиевый фотокатод, кривая чувствительности которого $g(\lambda)$ также дана на рис. 2. На этом же рисунке показана кривая излучения источника А ($P_A(\lambda)$) и кривая видности $K(\lambda)$. Как известно, интегральная чувствительность фотокатода к излучению источника А определяется формулой:

$$\varphi_A = \frac{a\int \varphi(\lambda)\, P_A(\lambda)\, d\lambda}{683\int P_A(\lambda)\, K(\lambda)\, d\lambda}, \tag{6}$$

а чувствительность этого же фотокатода к излучению люминофора определится формулой:

$$\varphi_л = \frac{a\int \varphi(\lambda)\, P_л(\lambda)\, d\lambda}{683\int P_л(\lambda)\, K(\lambda)\, d\lambda}. \tag{7}$$

В формулах (6) и (7) $a$ — постоянная относительной спектральной чувствительности фотокатода. Тогда отношение величин чувствительности фотокатода для излучения используемого люминофора к чувствительности этого же фотокатода при использовании источника излучения А будет равно

$$y = \frac{\varphi_л}{\varphi_A}. \tag{8}$$

Проведенные по последней формуле и при помощи кривых рис. 2 расчеты показали, что чувствительность полупрозрачных сурьмяно-цезиевых фотокатодов при тыловом освещении к световому потоку излучения рентгеновского экрана, состоящего из сернистого цинка, активированного серебром, приблизительно в 10 раз больше, чем для источника А, при котором измеряется интегральная чувствительность фотокатодов: $y = 10$. Значения остальных величин, входящих в формулу (5), примем следующими: $\gamma = 10$ свеч на ватт; $U = 25$ kV, $m = 0{,}1$; $\varphi_A = 50\,\mu$ A lm$^{-1}$. Тогда яркость изображения на выходном экране преобразователя будет равна

$$B' = \frac{\pi\varphi\gamma y U}{m^2}B = \frac{3{,}14 \cdot 50 \cdot 10^{-6} \cdot 10 \cdot 10 \cdot 25 \cdot 10^3}{0{,}1^2} = 4\cdot 10^4 B.$$

Непосредственные измерения интегральной чувствительности полупрозрачных сурьмяно-цезиевых фотокатодов к свету источника А в рентгеновских преобразователях при фронтальном освещении показали, что она не превосходит 10 $\mu$ A lm$^{-1}$. Принимая, что и при освещении с тыловой стороны чувствительность этого катода не больше, найдем, что яркость изображения на выходном экране преобразователя определится величиной $B' \approx 8 \cdot 10^3 B$.

Поскольку обычные рентгеновские экраны желто-зеленого свечения имеют светоотдачу, примерно в пять раз большую, чем сине-фиолетовый экран рентгеновского преобразователя, описанный преобразователь позволяет усилить яркость рентгеновского изображения в $8 \cdot 10^3 : 5 = 1600$ раз, что и наблюдается в действительности у лучших образцов. Таким образом, описанный рентгеновский электронно-оптический преобразователь по существу является тысячекратным усилителем яркости рентгеновского изображения.

Весьма важным для рентгеновского электронно-оптического преобразователя является вопрос сохранения контрастности. Контрастность $K'$ изображения в рентгеновском преобразователе связана с контрастностью $K$, наблюдаемой непосредственно на рентгеновском экране, соотношением

$$K' = K\,\frac{B_п - B_0}{B_п}, \tag{9}$$

где $B_п$ — полная яркость светлого фона изображения на выходном экране преобразователя, $B_0$ — яркость выходного экрана преобразователя в

местах изображения предметов, не прозрачных для рентгеновых лучей
Яркость $B_0$ в преобразователе в основном определяется плотностью тер-
моэлектронного тока с фотокатода, засветками фотокатода за счет вну-
ренних отражений в преобразователе излучения рентгеновского экрана
облучения выходного экрана преобразователя рентгеновыми лучами
полным внутренним отражением в стекле, на котором изготовлен выход-
ной экран. Яркость фона за счет термоэлектронной эмиссии определяетс
соотношением

$$B_0 = \frac{\pi i_0 U \gamma}{m^2}, \quad (1$$

где $i_0$ — плотность термоэлектронного тока с фотокатода.

В рентгеновских преобразователях используется полупрозрачный сур-
мяно-цезиевый фотокатод, плотность термоэлектронного тока при комна-
ной температуре с которого равна $i_0 = 10^{-17}$ А см$^{-2}$. Поэтому величин
яркости фона составит около $10^{-5}$ sb, чт
фактически не уменьшает контрастность.

Внутренние засветки преобразовател
легко устраняются уменьшением коэффиц-
ента отражения монтажа, а яркость выхо-
ного экрана от облучения прошедшим

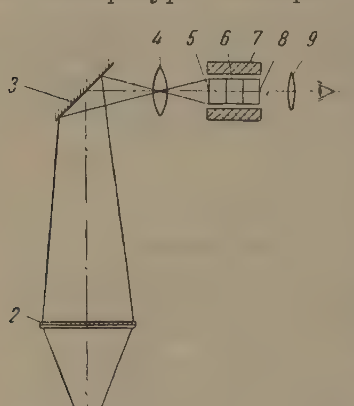



Рис. 3. Схема электронно-оптического усилител
яркости рентгеновских изображений: *1* — источни
излучения, *2* — экран, *3* — зеркало (или призма
*4* — объектив, *5* — полупрозрачный фотокатод, *6*-
усилитель света, *7* —магнитные фокусирующие ли-
зы, *8* — выходной экран, *9* — окулярная оптик

рентгеновыми лучами также невелика из-за малой его толщин
Потери за счет полного внутреннего отражения экранного сте-
ла составляют 5—8%. Таким образом, расчеты и непосредственные изм-
рения показывают, что общие потери контрастности изображения в рен-
геновском преобразователе составляют не более 15%.

В настоящее время в Советском Союзе разработан рентгеновский эле-
тронно-оптический преобразователь с диаметром рабочей части рентгено-
ского экрана 100 мм и с характеристиками, аналогичными характерист-
кам преобразователей фирм Филиппс и Мюллер. В этом же году буду
разработаны и рентгеновские преобразователи с рабочим диаметром экр-
на 130 мм.

Существенным недостатком описанных выше усилителей яркости рен-
геновских изображений является их относительно малый рабочий диамет
что не позволяет одновременно рассматривать большие объекты. Дл
создания рентгеновской аппаратуры, позволяющей одновременно набл-
дать большие объекты, нами предложен и осуществлен новый метод пос-
роения электронно-оптических усилителей яркости рентгеновских изо-
ражений, основанный на использовании усилителей света. Принципиал-
ная схема устройства прибора показана на рис. 3.

Рентгеновы лучи источника *1* облучают обычный рентгеновский экра
*2*, вызывая его свечение. Между источником и экраном устанавливает
исследуемый объект, изображение которого проектируется на экран
Изображение с экрана при помощи зеркала или призмы *3* и светосильно
объектива *4* проектируется на полупрозрачный фотокатод *5* усилите
света *6*. Усилитель света представляет собой каскадный электронн
оптический преобразователь, в котором фокусировка электронов осущ
ствляется при помощи магнитных фокусирующих линз *7*. Спроектирова

ное на фотокатод изображение, усиленное по яркости, переносится на выходной экран преобразователя *8*, с которого оно фотографируется или наблюдается визуально при помощи соответствующей окулярной оптики *9*. Как указывалось в опубликованных статьях Е. К. Завойского, М. М. Бутслова и др., современные каскадные электронно-оптические преобразователи имеют коэффициент усиления, сравнимый с коэффициентом усиления фотоэлектронных умножителей, т. е. $10^6 \div 10^7$, и разрешающую силу $10^{-2}$ см, что совершенно достаточно для использования их в качестве усилителей яркости в рентгеновских установках.

Переброс изображения объекта с рентгеновского экрана *2* на фотокатод *5* усилителя света при помощи светосильной оптики *4*, естественно, сопровождается некоторыми потерями, которые зависят исключительно от параметров оптики и определяются соотношением:

$$D = \frac{\tau o^2}{4}, \tag{11}$$

где $\tau$ — коэффициент, учитывающий пропускание света объективом, $o$ — относительное отверстие объектива.

Обычно в реальных объективах $\tau$ порядка 0.8, а относительное отверстие 1 : 1. Тогда количество световой энергии, которое будет перенесено на фотокатод, составит около 20%; с учетом отражения зеркалом *3* эта величина будет около 18%. Принимая во внимание, что усилитель света *6* имеет коэффициент усиления порядка $10^6$, мы практически на выходном экране получим изображение с рентгеновского экрана, усиленное по яркости в десятки и сотни тысяч раз. Важнейшим преимуществом такого устройства является то, что здесь можно использовать рентгеновский экран большого размера (350×350 мм), так как при помощи оптики изображение с рентгеновского экрана переносится на фотокатод усилителя света уменьшенным в 10 раз. Построенный действующий макет устройства полностью подтвердил все сказанное выше. Потери контрастности рентгеновского изображения в описанном устройстве весьма невелики и не превосходят потерь в рентгеновском электронно-оптическом преобразователе, т. е. 15%.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

К. И. НАРБУТТ и И. С. СМИРНОВА

# О ВЛИЯНИИ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ И РЕНТГЕНИЗАЦИИ НА РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА KC

Настоящая работа является дальнейшим развитием наших исследова-ний [1] вопроса о проявлении в тонкой структуре рентгеновского спектр поглощения кристалла локальных уровней, обусловленных дефектами кристаллической решетки, создаваемыми введением в кристалл мало примеси и рентгенизацией кристалла.

Мы поставили перед собой задачу выяснить, как влияют на тонку структуру рентгеновского спектра поглощения кристалла различные воз-можные изменения в системе локальных дефектных уровней, связанные с а) изменением количества примеси, б) изменением качества примеси в) мощной рентгенизацией кристалла до появления окраски, г) последую-щим обесцвечиванием кристалла, д) последующим прогревом кристалла

В качестве объекта исследования нами был избран кристалл KCl Такой выбор был обусловлен тем, что для этого кристалла имеются литера-турные данные об энергетическом положении локальных дефектных уров-ней, полученные общепринятыми оптическими методами, с которыми мы хотели сравнить наши результаты, полученные рентгеноспектральным ме-тодом. Кроме того, при выборе объекта исследования был учтен и то факт, что рентгеновские *K*-спектры поглощения обоих компонентов бес-примесного, нерентгенизованного кристалла KCl подробно исследован в ряде работ как экспериментально [2, 3], так и теоретически [4, 5].

## Методика эксперимента

*K*-спектры поглощения калия в кристалле KCl с различными малыми со-держаниями примесей были получены во втором порядке отражения на рентгеновском спектрографе типа Иоганна с изогнутым кристаллом квар-ца (10$\bar{1}$0) в качестве анализатора. Дисперсия в исследуемой области был равна 4,86 XE мм$^{-1}$ или 5,14 eV мм$^{-1}$*. Спектры регистрировались фотогра-фически и обрабатывались на микрофотометре МФ-2. Опорными линия-ми при определении длины волны максимумов поглощения служили ли-нии $M_{\alpha_1}$ и $M_{\beta}$W. Поглотители изготовлялись путем втирания мелко растер-того кристаллического порошка в тонкую папиросную бумагу. Толщин поглотителя, подобранная экспериментально, составляла 3,5 μ.

Следует отметить, что задача экспериментального обнаружения слабы максимумов поглощения, связанных с переходом *K*-электрона на локаль-ные дефектные уровни, намного сложнее задачи выявления тонкой струк-туры основного края поглощения, поскольку в этом случае мы интере-суемся очень малыми флуктуациями коэффициента поглощения, лежащим

* По-видимому, худшая дисперсия в области *K*-края хлора (снимался в перво порядке отражения) явилась причиной того, что неудачно окончилась первая попытк [6] экспериментального обнаружения проявления локальных дефектных уровней рентгеновском спектре поглощения кристалла KCl, подвергнутого мощной рентгени-зации. В данной работе нам удалось обнаружить проявление локальных дефектных уро-ней в рентгенизованном кристалле KCl, не содержащем примеси.

на грани чувствительности метода. Только применение наиболее мелкозернистой пленки, особо тщательная обработка и наличие большого экспериментального материала дали возможность отделить истинные флуктуации от случайных. Каждая из приведенных в работе кривых поглощения представляет собой результат усреднения по нескольким спектрограммам.

## Результаты эксперимента

Нами были исследованы *K*-спектры поглощения калия в кристалле KCl с различными содержаниями примеси серебра (от 0,001 до 5%$_{мол}$). Как показал эксперимент, введение примеси приводит к смещению рентгеновского *K*-спектра поглощения калия в кристалле KCl в сторону коротких длин волн; величина этого смещения увеличивается с увеличением концентрации примеси. В случае наибольшей концентрации примеси (5%$_{мол}$) смещение первого максимума поглощения достигает 0,9 eV. Кривая, выражающая зависимость величины смещения *K*-спектра поглощения калия от количества примеси, приведена на рис. 1. Таким образом, на примере *K*-спектра поглощения калия в кристалле KCl (Ag) подтвержден наблюдавшийся нами ранее на $L_{III}$-спектре поглощения цезия в кристалле CsJ(Tl) [1] эффект смещения спектра поглощения металла в щелочно-галоидном кристалле в сторону коротких длин волн в результате введения в кристалл малой примеси активатора.

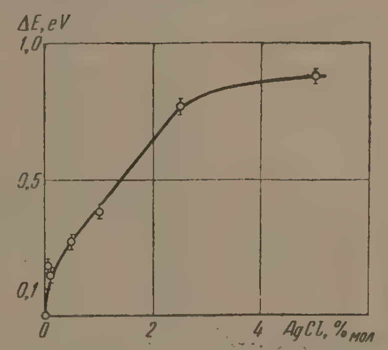



Рис. 1. Зависимость величины смещения первого максимума основного *K*-спектра поглощения калия в кристалле KCl(Ag) от количества примеси серебра

Влияние примеси проявляется и на структуре основного края поглощения. Это влияние сводится к некоторому обострению деталей структуры, а при больших концентрациях даже к дополнительному расщеплению. Подобный эффект мы наблюдали и в случае $L_{III}$-спектров поглощения Cs и J в CsJ(Tl) и NaJ(Tl) [1]. В данном случае трудно установить закономерности в наблюдаемых изменениях. По-видимому, накопление большего экспериментального материала даст возможность решить этот вопрос. В данном же исследовании основной нашей задачей являлось изучение вопроса о проявлении в тонкой структуре рентгеновского спектра поглощения локальных дефектных уровней. Поэтому особое внимание было обращено на наличие слабых максимумов поглощения в длинноволновой части спектра вблизи скачка поглощения. Именно на этом участке, между последней эмиссионной линией и первой линией селективного поглощения, мы ожидали обнаружить, как это было ранее предсказано [5], проявление локальных уравней, возникновение которых связано с введением в кристалл посторонней малой примеси и с прочими дефектами кристаллической решетки, обусловленными, в частности, рентгенизацией кристалла. Уже, начиная с содержания примеси серебра 0,001%$_{мол}$, появляются слабые максимумы поглощения. Начиная с концентрации 0,01%$_{мол}$, эти слабые флуктуации оформляются в хорошо видные дополнительные максимумы поглощения. При этой концентрации примеси достигается насыщение, и дальнейшее увеличение концентрации не приводит к заметному увеличению интенсивности этих максимумов.

Энергетическое положение дополнительных слабых максимумов поглощения не зависит от концентрации примеси, что находится в соответствии с известным в оптике фактом независимости энергетического положения локальных дефектных уровней в кристалле от количества примеси.

На рис. 2 приведены $K$-спектры поглощения калия в чистом KCl и в KCl+0,01%$_{мол}$ AgCl. Концентрация примеси 0,01%$_{мол}$ оказалась оптимальной, при этом значении концентрации примеси интересующие нас максимумы поглощения выявились лучше всего. На рисунке нанесено положение последней заполненной электронами полосы [7] и положение локальных дефектных уровней $L$ и $F$, определенное оптическими методами [8]. Как видно, положение двух обнаруженных нами максимумов

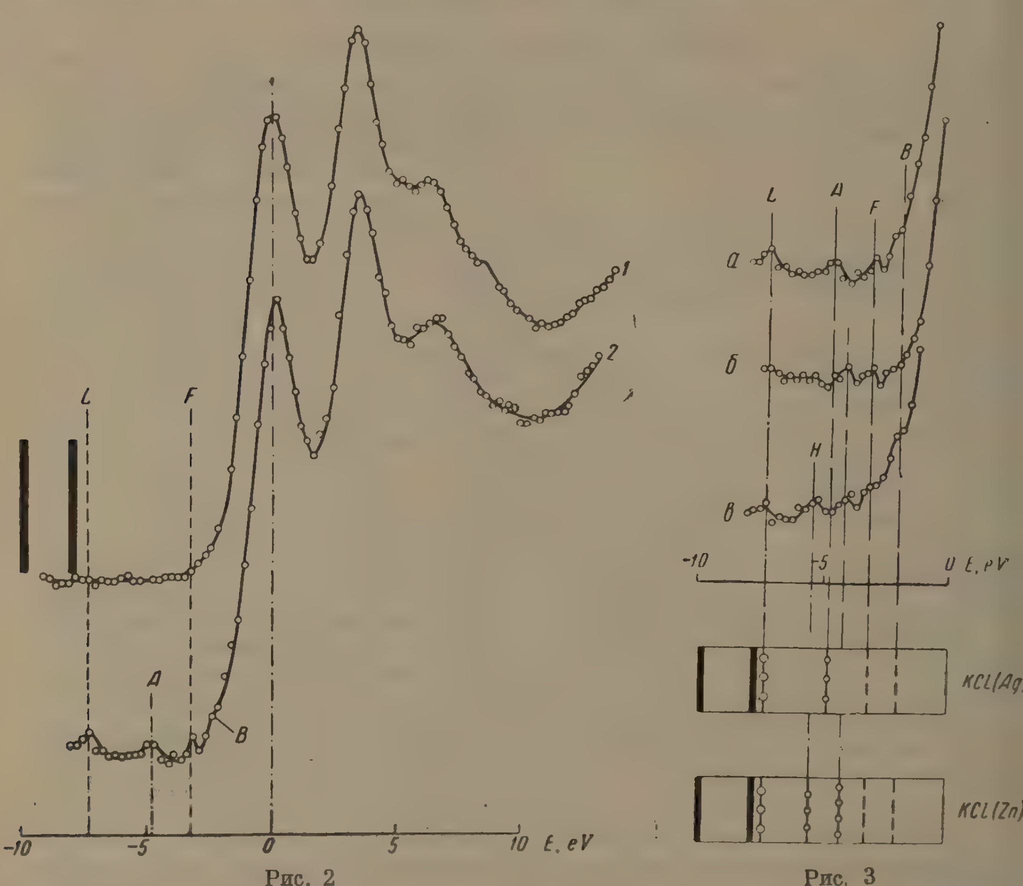



Рис. 2

Рис. 3

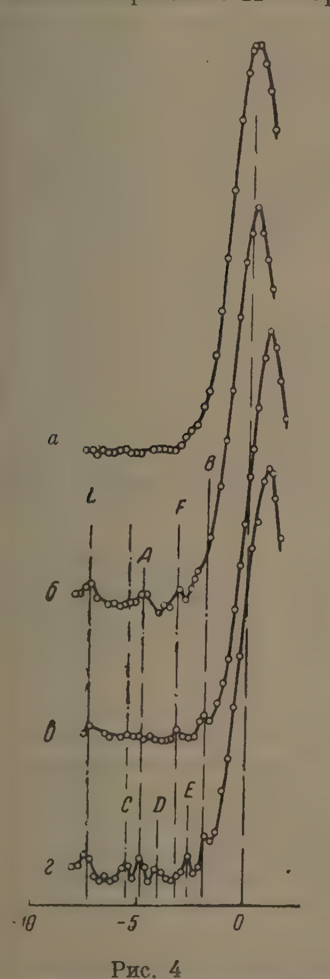
Рис. 2. $K$-спектры поглощения калия в кристаллах KCl и KCl + 0,01% мол AgCl. Сплошными жирными линиями указано энергетическое положение последней заполненной электронами полосы в кристалле KCl (по [7]); пунктиром обозначено энергетическое положение локальных уровней $L$ и $F$ (по [8])

Рис. 3. Участки $K$-спектров поглощения калия в кристаллах KCl + 0,01%$_{мол}$ AgCl ($a$), KCl + 0,1%$_{мол}$ $ZnCl_2$ ($б$) и KCl + 1,5%$_{мол}$ $ZnCl_2$ ($в$) между положением последней эмиссионной линии и началом основного края поглощения. В нижней части рисунка приведены схемы энергетического положения локальных дефектных уровней (пунктир) относительно последней, заполненной электронами полосы (сплошная жирная линия)

поглощения в точности совпадает с определенным в оптике положением $L$- и $F$-уровней. Таким образом, мы можем объяснить появление этих двух слабых максимумов поглощением, связанным с перебросом $K$-электрона калия на $L$- и $F$-уровни. Назовем два других максимума поглощения максимумами $A$ и $B$.

На рис. 3 приведены рассматриваемые нами участки спектров поглощения для кристаллов KCl с различными примесями. Верхняя кривая — для KCl + 0,01%$_{мол}$ AgCl; примесь серебра — активирующая, с ее введением кристалл приобретает способность люминесцировать. Две нижние кривые — для KCl с примесью $ZnCl_2$; Zn — примесь, качественно отлич-

ная от примеси Ag, кристалл KCl(Zn) не обладает люминесцентными свойствами. Из рисунка видно, что на всех трех спектрах присутствуют максимумы $L$, $F$ и $B$; возникновение $L$- и $F$-уровней и уровня, проявившегося в виде максимума $B$, связано с наличием в кристалле дефектов; количество этих дефектных уровней сильно возрастает с введением в кристалл примеси (в кристалле без примеси мы их не обнаружили), но не зависит от состава примеси. Наоборот, максимум $A$ проявляется только в случае примеси серебра и отсутствует в спектре поглощения кристалла KCl(Zn). Это позволяет сделать вывод, что соответствующий локальный уровень характерен для активирующей примеси — Ag. Интенсивность этого максимума зависит от концентрации примеси серебра. Введение примеси цинка приводит к появлению двух максимумов поглощения, ха-



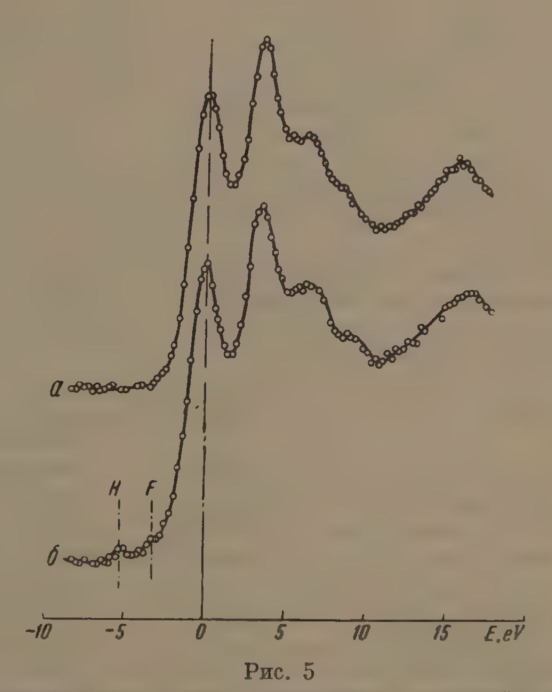




Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Участки $K$-спектров поглощения калия между положением последней эмиссионной линии и началом основного края поглощения в слабо рентгенизованных кристаллах KCl(*а*), KCl + 0,01$\%_{мол}$ AgCl (*б*), KCl + 5$\%_{мол}$ AgCl (*в*) и сильно рентгенизованном кристалле KCl + 5$\%_{мол}$ AgCl (*г*)

Рис. 5. $K$-спектры поглощения калия в беспримесном кристалле KCl, слабо рентгенизованном (*а*) и сильно рентгенизованном (*б*)

рактерных для этой примеси. В нижней части рисунка приведены схемы энергетического положения локальных уровней относительно последней заполненной электронами полосы для кристаллов KCl(Ag) и KCl(Zn).

Далее был проведен следующий эксперимент. Поглотитель KCl + 5$\%_{мол}$ AgCl, для которого было обнаружено исчезновение максимума $A$, был подвергнут мощной рентгенизации до появления фиолетовой окраски, для этого поглотитель был помещен на 2 часа у окна мощной запаянной рентгеновской трубки, работающей в режиме 50 kV, 50 mA.

Окрашивание кристалла, как известно, связано с созданием $F$-центров, т. е. с заполнением электронами $F$-уровней. Естественно было ожи-

Таблица 1

**Изменения рентгеновского спектра поглощения кристалла KCl в результате различных воздействий на кристалл**

| Локальный дефектный уровень | Расстояние от края последней заполненной полосы (eV) | Воздействие на кристалл | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | без воздействий | рентгенизация | рентгенизация + обесцвечивание солнечным светом | рентгенизация + обесцвечивание + прогрев до 200° | активация (Ag) | активация (Ag) + рентгенизация | активация (Ag) + рентгенизация + обесцвечивание солнечным светом | активация (Ag) + рентгенизация + обесцвечивание + + прогрев до 200° | гасящая примесь (Zn) | гасящая примесь (Zn) + + рентгенизация | гасящая примесь (Zn) + + рентгенизация + обесцвечивание | гасящая примесь (Zn) + + рентгенизация + обесцвечивание + прогрев 200° C |
| *F* | 4,5 | — | + | + | — | + | — | + | + | + | — | + | + |
| *L* | 0,39 | — | + | + | — | + | + | + | + | + | + | + | + |
| *B* | 5,9 | — | — | — | — | + | + | + | + | + | + | + | + |
| *A* | 2,9 | — | — | — | — | + | + | + | + | — | — | — | — |
| *E* | 5,2 | — | — | — | — | — | + | — | — | — | + | + | + |
| *D* | 3,7 | — | — | — | — | — | + | + | + | + | + | + | + |
| *C* | 2,2 | — | — | — | — | — | + | + | — | — | — | — | — |
| *H* | 2,6 | — | + | + | — | — | — | — | — | + | + | + | + |

Примечание. «+» — данный локальный дефектный уровень проявляется в спектре поглощения кристалла, «—» — уровень не проявляется в спектре поглощения кристалла.

дать, что в структуре спектра поглощения окрашенного рентгенизацией кристалла *F*-уровни проявляться не будут. Это было подтверждено нашим экспериментом (рис. 4). Кроме того, в результате мощной рентгенизации вновь появился максимум *A* и появились дополнительные максимумы *C*, *D* и *E*, которые не были заметны в спектрах поглощения слабо рентгенизованных кристаллов. Следует заметить, что мы не имели возможности исследовать совершенно нерентгенизованные кристаллы, поскольку инструмент нашего исследования — рентгеновы лучи. Мы можем здесь говорить лишь о степени рентгенизации кристалла. Поэтому поглотитель, который подвергался рентгенизации лишь во время съемки края поглощения, мы называем слабо рентгенизованным. При этом поглотитель помещался на дифрагированном пучке (после кристалла-анализатора). В спектре поглощения окрашенного рентгенизацией кристалла KCl(Ag) проявляется наибольшее количество локальных дефектных уровней. После обесцвечивания поглотителя облучением его солнечным светом пропадает максимум *E* и вновь проявляется максимум *F*. Появление максимума *F* является следствием распада *F*-центров, т. е. освобождения от электронов *F*-уровней. Последующий прогрев поглотителя до 200° приводит к исчезновению еще одного максимума — *C*, но в результате такого прогрева все же не восстанавливается полностью картина, наблюдавшаяся для слабо рентгенизованного кристалла.

Таблица 2

**Ультрафиолетовое поглощение рентгенизованного кристалла KCl (Ag)**

| Локальный дефектный уровень | λ, Å | | |
|---|---|---|---|
| | рассчитано по рентгено-спектральным данным | обнаружено экспериментально | |
| | | [9] | [10] |
| *C* | 5686±160 | 5500 | 5500 |
| *A* | 4289±100 | 4300 | 4350 |
| *D* | 3387±70 | 3400 | 3500 |
| *F* | 2756±50 | 2880 | 2855 |
| *E* | 2442±40 | 2350 | 2400 |
| *B* | 2144±60 | 2220 | — |

На рис. 5 изображены *K*-спектры поглощения калия в чистом, слабо рентгенизованном кристалле KCl и в кристалле KCl, подвергнутом мощ-

ной рентгенизации. Мощная рентгенизация беспримесного кристалла приводит к значительному увеличению количества локальных дефектных уровней, и становится возможным обнаружение их проявления в рентгеновском $K$-спектре поглощения. Последующий прогрев рентгенизованного поглотителя KCl до 200° приводит к полному восстановлению картины, наблюдавшейся для слабо рентгенизованного кристалла KCl, т. е. к исчезновению всех максимумов поглощения, связанных с переходом $K$-электрона на локальные дефектные уровни. В случае отсутствия примеси прогрев рентгенизованного кристалла приводит к полной ликвидации последствий мощной рентгенизации.

Нами были проведены также исследования и других случаев воздействия различных факторов на рентгеновский спектр поглощения кристалла KCl. Результаты этого исследования сведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, в тонкой структуре рентгеновского K-спектра поглощения K в кристалле KCl отражаются изменения в системе локальных дефектных уровней, возникающие в результате различных воздействий на кристалл.

Сопоставим теперь полученные нами результаты с результатами оптических исследований ультрафиолетового поглощения рентгенизованного кристалла KCl(Ag). Зная относительное положение последней заполненной электронами полосы и локальных уровней, мы рассчитали значения длин волн полос ультрафиолетового поглощения, соответствующих переходам с края заполненной полосы на локальные уровни. Значения длин волн ультрафиолетового поглощения рентгенизованного кристалла KCl(Ag), рассчитанные нами по рентгено-спектральным данным и определенные экспериментально другими авторами [9, 10], приведены в табл. 2.

Осуществленный в работе эксперимент с сильной рентгенизацией кристалла KCl открывает пути подхода к решению весьма существенного вопроса о воздействии нашего инструмента исследования, т. е. рентгеновых лучей, на исследуемый объект.

### Цитированная литература

1. Нарбутт К. И., Смирнова И. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1367 (1957).
2. Trischka J., Phys. Rev., 67, 313 (1945).
3. Kiyono S., Sci. Rep., Tôhoku Univ., Ser. 1, 36, 1 (1952).
4. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., Докл. АН СССР, 82, 701 (1952).
5. Нарбутт К. И., Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Докл. АН СССР, 87, 381 (1952).
6. Баринский Р. Л., Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов, стр. 84. — ЛОНИТОМАШ, Л., 1955.
7. Valasek J., Phys. Rev., 53, 274 (1938).
8. Кац М. Л., Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 501 (1948).
9. Кац М. Л., Никольский В. К., Сб. Материалы V совещания по люминесценции, стр. 63.—Тарту, 1957.
10. Etzel H. W., Shulman J. H., J. Chem. Phys., 22, 1549 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Г. П. БОРОВИКОВА и М. И. КОРСУНСКИЙ

# ИССЛЕДОВАНИЕ $L$-СЕРИИ ГЕРМАНИЯ. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Переход вещества в различные физические и химические состояния сопровождается определенными изменениями состояния электронов в его атомах. Эти изменения должны отражаться на структуре рентгеновских спектральных линий. Наибольший интерес представляют спектральные линии, соответствующие переходам валентных электронов, энергетические состояния которых подвержены наиболее сильным изменениям при переходе атомов вещества из одного состояния в другое. В работах [1 — 3] сообщалось, что при исследовании рентгеновского $L$-спектра эмиссии металлического германия были обнаружены линии $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$, обусловленные переходами $L_{\text{III}} \to N_{\text{I}}$ и $L_{\text{II}} \to N_{\text{I}}$, соответственно. Было обнаружено, что линии $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$ весьма чувствительны к изменению физического и химического состояния вещества. В частности, было замечено значительное изменение вида спектра от продолжительности работы с одним и тем же образцом (исследовалась спектральная область $L_{\alpha_{1,2}}$, $L_{\beta_6}$ и $L_{\beta_1}$, $L_{\gamma_5}$). Для выявления причин изменения спектра металлического германия был исследован спектр эмиссии того же спектрального участка двуокиси германия $GeO_2$. Сравнение спектров показало, что изменение спектра металлического германия происходило таким образом, как если бы поверхность исследуемого образца постепенно окислялась в процессе возбуждения спектра.

Для того чтобы выявить более детально те изменения в спектре, которые имеют место при переходе от металлического германия к $GeO_2$, была сделана попытка разложить сложные контуры микрофотометрических кривых на составляющие и проследить за изменениями контуров каждой линии ($L_{\alpha_{1,2}}$, $L_{\beta_6}$, $L_{\beta_1}$, $L_{\gamma_5}$) в отдельности.

Для обработки микрофотограмм были построены кривые почернений $S = f(t)$. При помощи этих кривых были пересчитаны по точкам профили микрофотометрических кривых от почернений на истинные интенсивности, после чего производились разложения сложных контуров линий на их составляющие и необходимые промеры на кривых. При разложении было сделано предположение, что линии $L_{\alpha_{1,2}}$, $L_{\beta_6}$, $L_{\beta_1}$, $L_{\gamma_5}$ являются симметричными и имеют дисперсионную форму, т. е. распределение интенсивности вблизи середины линии по частоте подчиняется классической кривой дисперсии

$$I_\omega = \frac{I_{\omega_0}}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{b}\right)^2}. \tag{1}$$

Указанное предположение не является строго физически обоснованным, а потому и сам метод разложения имеет условный характер. При таком методе разложения сложный контур микрофотометрической кривой раскладывается на составляющие $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_6}$, $L_{\beta_1}$ и $L_{\gamma_5}$, с небольшими остатками с длинноволновой стороны от $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ и с коротковолновой стороны от $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$. Рис. 1 иллюстрирует результат одного из разложений. Сплошная кривая получена на микрофотометре, а пунктирная

представляет собой пересчитанный по кривым почернения истинный профиль исследуемой кривой. Провести разложение без остатков не удается. Причина появления этих «остатков» остается пока невыясненной. Однако следует отметить, что если сделанное предположение о дисперсионной форме линий правильное, то эти «остатки» можно трактовать как сателлиты, природу которых следует выяснить, если же предположение неправильное, то наличие остатков указывает, что рассматриваемые линии асимметричны.

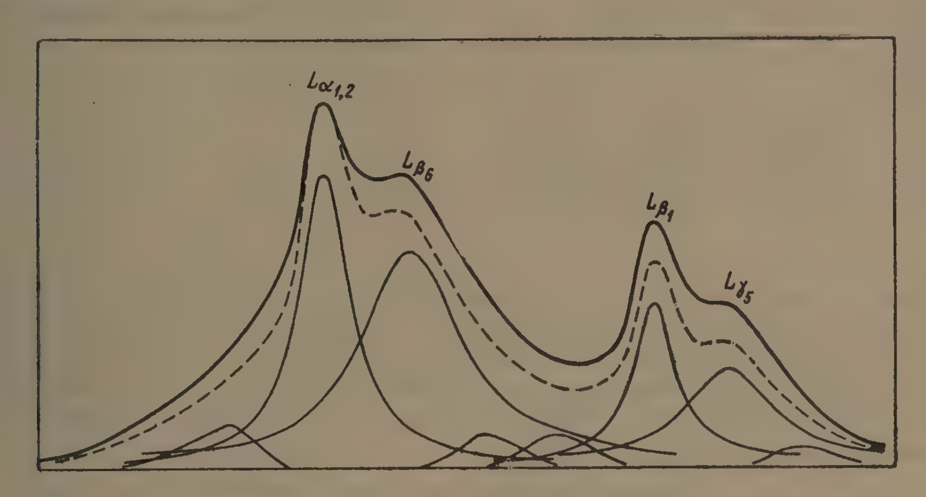



**Рис. 1. Профили линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ спектра металлического германия.**

Сплошная кривая — фотометрическая кривая, пунктирная — та же кривая после пересчета от почернений к истинным интенсивностям (увеличено ×8)

В табл. 1 приведены значения $b$ полуширин спектральных линий на середине максимальной интенсивности для одного и того же образца: для свежего металлического германия ($I$), через месяц работы с образцом ($II$) и через шесть месяцев работы ($III$), а также и для двуокиси германия $GeO_2$ ($IV$) для сравнения. Возможная ошибка в значениях полуширин линий не превышает 4—5 %.

Таблица 1

**Полуширины линий (eV)**

| Линии | $\alpha_{1,2}$ | $\beta_6$ | $\beta_1$ | $\gamma_5$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 2,30 | 4,60 | 1,84 | 3,68 |
| II | 2,30 | 4,60 | 1,84 | 3,68 |
| III | 2,76 | 5,50 | 2,40 | 4,60 |
| IV | 3,20 | 5,50 | 3,68 | 5,10 |

Таблица 2

**Расстояние между линиями (eV)**

| Линии | $\alpha_{1,2}$—$\beta_1$ | $\alpha_{1,2}$—$\beta_6$ | $\beta_1$—$\gamma_5$ |
|---|---|---|---|
| I | 30 | 5,0 | 5,0 |
| II | 30 | 6,4 | 5,9 |
| III | 30 | 7,8 | 7,4 |
| IV | 30 | 8,3 | 8,3 |

Из табл. 1 видно, что линии $L_{\alpha_{1,2}}$, $L_{\beta_6}$, $L_{\beta_1}$, $L_{\gamma_5}$ расширяются по сравнению с соответствующими линиями свежего металлического германия, однако они остаются у́же линий $GeO_2$. Что же касается положения линий, то здесь был зарегистрирован весьма четкий эффект, заключающийся в смещении линий. Сравнение положения линий во всех случаях было сделано по отношению к линиям $K_{\alpha_1}$ и $K_{\alpha_2}$ Mn в пятом порядке, а также к линиям $K_{\alpha_1}$ и $K_{\alpha_2}$ Cu в седьмом порядке. В табл. 2 даны расстояния между линиями $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$, $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_6}$, $L_{\beta_1}$ и $L_{\gamma_5}$, а в табл. 3 — длины волн в X.

Расчет длин волн производился по микрофотограммам с учетом смещения максимума интенсивности при разложении. Линейная дисперсия в данной области углов отражения равна 32 X мм$^{-1}$, энергетическая дисперсия равна 3,68 eV мм$^{-1}$. В табл. 3 приведены средние значения измеряемых длин волн, определенные из пяти снимков. При расчете длин волн вводилась поправка на отклонение от закона Вульфа—Брэгга.

Таблица 3

**Длины волн линий (X)**

| Линии | $\alpha_{1,2}$ | $\beta_6$ | $\beta_1$ | $\gamma_5$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 10408 | 10365 | 10146 | 10103 |
| II | 10408 | 10352 | 10146 | 10096 |
| III | 10412 | 10344 | 10150 | 10087 |
| IV | 10415 | 10343 | 10155 | 10083 |

Таблица 4

**Относительные интенсивности линий (%)**

| Линии | $\beta_6/\alpha_{1,2}$ | $\beta_1/\alpha_{1,2}$ | $\gamma_5/\alpha_{1,2}$ |
|---|---|---|---|
| I | 186 | 45 | 95 |
| II | 178 | 46 | 68 |
| III | 140 | 48 | 55 |
| IV | 90 | 60 | 48 |

Температурная поправка была меньше 0,1 X, а потому не принималась во внимание. Ошибка при определении длин волн была $\sim 2$ X. Из табл. 2 и 3 видно, что при переходе от металлического германия к $GeO_2$ линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ смещаются в длинноволновую сторону, а линии $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$ — в коротковолновую. Расстояние же между $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ сохраняется неизменным (30 eV).

Таблица 5

**Полуширина линий (eV)**

| Линии | $\alpha_{1,2}$ | $\beta_6$ | $\beta_1$ | $\gamma_5$ |
|---|---|---|---|---|
| Боковая поверхность выпрямителя | 2,80 | 5,5 | 2,3 | 4,6 |
| Торец | 3,7 | 6,4 | 3,7 | 5,5 |

Таблица 6

**Расстояния между линиями (eV)**

| Линии | $\alpha_{1,2}-\beta_1$ | $\alpha_{1,2}-\beta_6$ | $\beta_1-\gamma_5$ |
|---|---|---|---|
| Боковая поверхность выпрямителя | 30 | 7,8 | 7,3 |
| Торец | 30 | 9,6 | 9,3 |

При помощи дисперсионной формулы (1) была определена интегральная интенсивность $I$ для всех линий. Так как эта формула симметрична относительно $\omega_0$, то

$$I_i = 2\int_0^\infty I_\omega \, d\omega = 2I_{\omega_0}\int_{\omega_0}^\infty \frac{d\omega}{1+\left(\frac{\omega-\omega_0}{b}\right)^2} = \pi b I_{\omega_0}. \tag{2}$$

Для суждения об интенсивности рассматриваемых линий в табл. 4 дана сводка относительных интенсивностей $\beta_6/\alpha_{1,2}$, $\beta_1/\alpha_{1,2}$, $\gamma_5/\alpha_{1,2}$ для всех случаев.

Относительная интенсивность остатков не определялась. Из табл. 4 видно, что при переходе от металлического германия $GeO_2$ отношение интенсивностей $\beta_6/\alpha_{1,2}$ и $\gamma_5/\alpha_{1,2}$ резко уменьшается, так как резко уменьшается интегральная интенсивность линий $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$.

Было проведено также сопоставление спектров германия от различных мест германиевого монокристаллического выпрямителя. Исследовался спектр от боковой поверхности и от торца (кристаллографическое направление различное и различны введенные примеси). На рис. 2 представлена микрофотограмма спектра от боковой поверхности, а на рис. 3 — от торцовой. Как видим, спектр боковой поверхности значительно отличается от спектра торца. Результаты разложения спектра представлены в табл. 5 и 6.

Рис. 2. Микрофотограмма линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ спектра германиевого выпрямителя от боковой поверхности (увеличено ×4)

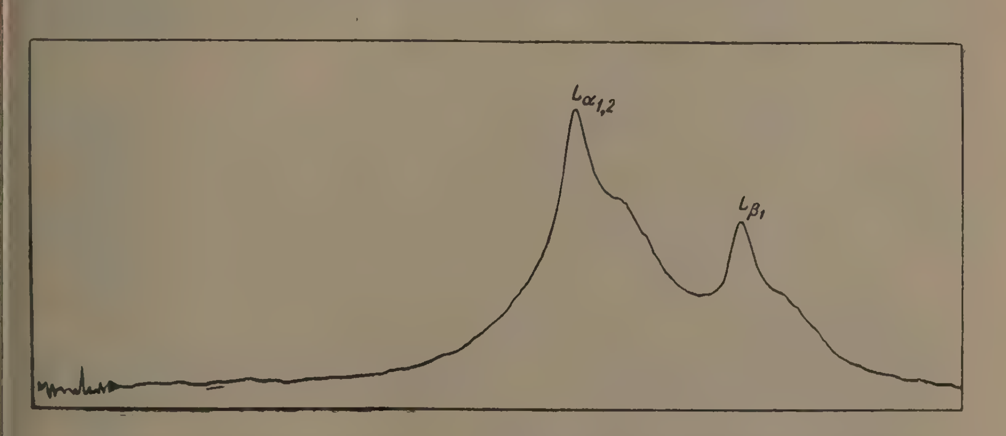



Рис. 3. Микрофотограмма линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ спектра германиевого выпрямителя от торцовой поверхности (увеличено ×4)

Длины волн линий $L_{\alpha_{1,2}}$ и $L_{\beta_1}$ для всех поверхностей выпрямителя оказались одинаковыми, расстояние между ними осталось равным 30 eV. Линии же $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$ в спектре торцовой поверхности выпрямителя претерпели сильное смещение в коротковолновую сторону по сравнению с положением этих линий в спектре боковой поверхности (табл. 6).

Для выяснения причин столь резкого различия в спектрах германиевого выпрямителя было исследовано влияние малых примесей на форму и положение линий $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$. Для этих исследований в Институте полупроводников АН УССР были специально изготовлены образцы очищенного германия со специально внедренными в него определенными примесями и любезно предоставлены нам В. Е. Лашкаревым. Исследовались следующие образцы: чистый германий (I), германий с при-

месью 0,002 $\%_{ат}$ железа (II) и германий с примесью 0,05 $\%_{ат}$ (III) железа. Результаты исследований вышеуказанных образцов сведены в таблицы. В табл. 7 даны длины волн исследуемых линий, а в табл. 8 — расстояние между ними в eV.

Таблица 7

**Длины волн линий (X)**

| Линии | $\alpha_{1,2}$ | $\beta_6$ | $\beta_1$ | $\gamma_5$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 10408 | 10333 | 10146 | 10069 |
| II | 10408 | 10316 | 10146 | 10056 |
| III | 10408 | 10320 | 10146 | 10059 |

Таблица 8

**Расстояния между линиями (eV)**

| Линии | $\alpha_{1,2}-\beta_1$ | $\alpha_{1,2}-\beta_6$ | $\beta_1-\gamma_5$ |
|---|---|---|---|
| I | 30 | 7,8 | ,0 |
| II | 30 | 9,6 | 9,5 |
| III | 30 | 9,2 | 9,3 |

В табл. 9 даны значения $b$ полуширин спектральных линий, а в табл. 10 — сводка относительных интегральных интенсивностей для всех образцов.

Для всех исследуемых образцов кристаллографическое направление не определялось.

Таблица 9

**Полуширины линий (eV)**

| Линии | $\alpha_{1,2}$ | $\beta_6$ | $\beta_1$ | $\gamma_5$ |
|---|---|---|---|---|
| I | 2,8 | 5,5 | 2,4 | 4,7 |
| II | 3,7 | 7,4 | 3,2 | 6,3 |
| III | 3,7 | 6,5 | 3,2 | 5,5 |

Таблица 10

**Относительные интенсивности линий (%)**

| Линии | $I_{\beta_6}/I_{\alpha_{1,2}}$ | $I_{\beta_1}/I_{\alpha_{1,2}}$ | $I_{\gamma_5}/I_{\alpha_{1,2}}$ |
|---|---|---|---|
| I | 110 | 48 | 35 |
| II | 105 | 51 | 34 |
| III | 96 | 55 | 34 |

Из рассмотрения вышеприведенных таблиц можно сделать следующие выводы.

1. Обнаружено резкое влияние малых примесей (порядка 0,002 $\%_{ат}$) на форму и положение спектральных линий $L$-серии. Влияние примесей сводится к расширению линий $L_{\alpha_{1,2}}$, $L_{\beta_6}$, $L_{\beta_1}$ и $L_{\gamma_5}$ и к сильному смещению $L_{\beta_6}$ и $L_{\gamma_5}$ в коротковолновую сторону.

2. Установлено, что увеличение примеси до 0,05 $\%_{ат}$ не приводит к дальнейшему значительному изменению спектра.

3. Примеси (порядка 0,002 — 0,05 $\%_{ат}$) не оказывают заметного влияния на относительные интегральные интенсивности рассматриваемых линий.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

**Цитированная литература**

1. Боровикова Г. П., Корсунский М. И., Докл. АН СССР, 114, 1192 (1957).
2. Боровикова Г. П., Корсунский М. И., Докл. АН СССР, 115, 75 (1957).
3. Боровикова Г. П., Корсунский М. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1438 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Т. ШУВАЕВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА ПО РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

## II

В настоящей работе изучены эмиссионные $K$-спектры флуоресценции титана в металле и соединениях $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $Ti_2O_3$ (рис. 1). Спектры получены на длинноволновом вакуумном спектрографе ДРС с кристаллом кварца ($10\bar{1}0$), изогнутым по радиусу 500 мм, во втором порядке отражения. Спектры возбуждались излучением хромированного медного анода при напряжении на рентгеновской трубке 35 kV и токе 30 mA. Время экспозиции 20—30 час. Регистрация спектров — фотографическая. Разрешающая сила спектрографа около 4000.

Для всех соединений определены отношения интегральных интенсивностей линий Ti $I_{K_{\beta_5}} / I_{K_{\beta_1}}$, а также $I_{K_{\beta''}}/I_{K_{\beta_5}}$*. Определение отношения интегральных интенсивностей производилось следующим образом. При съемке спектров нижняя половина линии $K_{\beta_1}$ ослаблялась в известное число раз алюминиевой фольгой, помещенной перед пленкой. Толщина фольги подбиралась так, чтобы фотоплотности неослабленной линии $K_{\beta_5}$ и ослабленной $K_{\beta_1}$ были близки. Отношение площадей под контурами этих линий, деленное на кратность ослабления, дает отношение интегральных интенсивностей. Кратность ослабления находилась по известному коэффициенту массового поглощения Al и поверхностной плотности использованной фольги. Результаты определения отношения интегральных интенсивностей $I_{K_{\beta_5}} / I_{K_{\beta_1}}$ для исследованных соединений приведены в таблице. Определение производилось по двум-трем снимкам. Относительная точность полученных данных $\sim 10 \div 15\%$.

Линия $K_{\beta_5}$ у элементов переходной группы железа возникает в результате переходов электронов $p$-симметрии из валентной полосы на $K$-уровень атома, причем ее интегральная интенсивность отображает число $p$-электронов на атом в валентной полосе. У элементов, следующих за переходными, эта линия обозначается $K_{\beta_2}$ и возникает за счет аналогичных переходов из валентной полосы (для атомного номера $Z < 36$) или с атомного $4p$-уровня (для $Z \geqslant 36$).

Ввиду отсутствия в имеющейся литературе данных о зависимости от $Z$ отношения интегральных интенсивностей $I_{K_{\beta_{5,2}}} / I_{K_{\beta_1}}$ в широком интервале значений $Z$, такое исследование было специально проведено для элементов с атомными номерами от 22 до 47 в твердом состоянии. Полученные данные приведены на рис. 2**.

Съемки спектров производились на длинноволновом и коротковолновом спектрографах ДРС и КРС с изогнутым кристаллом кварца ($10\bar{1}0$). Определение отношений интегральных интенсивностей осуществлялось таким

* Тонкая структура линий $K_{\beta''}$ и $K_{\beta_5}$ Ti в настоящей статье не обсуждается.

** Первая точка на кривой вычислена по данным Паррата и Джоссема [1] для K в KCl. В области $Z = 22-34$ исследовались чистые элементы. Для $Z > 36$ использовались как чистые элементы, так и соединения.

же образом, как и для титана. Зависимость от $Z$ числа $n_p^0$ электронов на $4p$-уровне у свободных атомов также представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, относительная интенсивность линий $K_{\beta_{5,2}}$ в области $Z$, где происходит заполнение $4p$-оболочки, быстро возрастает и затем становится постоянной, когда $4p$-оболочка заполняется. Полагая интегральную интенсивность линий $K_{\beta_{5,2}}$ пропорциональной числу $p$-электронов, а предельный уровень интенсивности соответствующим шести электронам, можно по сплошной кривой рис. 2 определить число $n_p$ $p$-электронов на атом в валентной полосе у элементов в твердом состоянии (для $Z = 18$—$35$). Как следует из полученных таким образом данных, в области значений $Z$ от 31 до 35 число $n_p < n_p$. Это объясняется гибридизацией электронов в твердом теле и передачей части $p$-электронов в $d$- и другие состояния. Для значений $Z$ от 19 до 30, в отличие от свободных атомов, $n_p \neq 0$ за счет передачи в процессе гибридизации части $3d$- и $4s$-электронов в $p$-состояние. Например, как видно из рис. 2, калий в KCl удерживает около себя $\sim 0{,}3$ $p$-электронов. Представляет интерес сравнить этот результат с данными, полученными другими методами. Зарядность иона калия в KCl, определенная по дипольному моменту молекул KCl

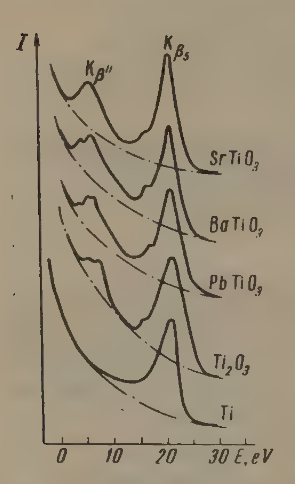



Рис. 1. Линии $K_{\beta''}$ и $K_{\beta_5}$ титана в спектрах различных соединений

($8 \cdot 10^{-18}$ ед. CGSE) и расстоянию между центрами ионов (2,79 Å)[2], равна $0{,}6e$, где $e$ — заряд электрона. Сцигети [3] вычислил зарядность ионов в кристаллическом KCl по диэлектрической постоянной и получил значение $0{,}8\,e$. Таким образом, атом K в KCl удерживает около себя в среднем от 0,2 до 0,4 валентного электрона, что хорошо согласуется с результатом, полученным в данной работе, если предположить долю $s$-состояний в валентной полосе незначительной.

**Отношения интегральных интенсивностей линий титана и числа $p$-электронов у иона титана в различных соединениях**

| Вещество | $I_{K_{\beta_5}}/I_{K_{\beta_1}}$ | $n_p^{Ti}$ | $I_{K_{\beta''}}/I_{K_{\beta_5}}$ | $I_{K_{\beta''}}/I_{K_{\beta_1}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Ti мет | 0,022 | 0,9 | 0 | 0 |
| $CaTiO_3$ | 0,043 | 1,7 | 0,55 | 0,024 |
| $SrTiO_3$ | 0,042 | 1,7 | 0,48 | 0,020 |
| $BaTiO_3$ | 0,034 | 1,4 | 0,41 | 0,014 |
| $PbTiO_3$ | 0,038 | 1,5 | 0,38 | 0,015 |
| $Ti_2O_3$ | 0,047 | 1,9 | 0,20 | 0,009 |

Числа $n_p^{Ti}$ $p$-электронов на атом титана в металле и исследованных соединениях приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, число $p$-электронов на ион Ti в соединениях в среднем вдвое больше, чем в металле, т. е. при резком изменении характера химической связи существенно меняется распределение электронов по состояниям. Среди исследованных соединений Ti наименьшим количеством $p$-электронов и, по-видимому, наибольшей зарядностью обладают ионы Ti в $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. Наибольшее количество $p$-электронов у иона Ti в $Ti_2O_3$, что естественно, поскольку трехвалентные ионы титана удерживают большее количество валентных электронов, чем четырехвалентные ионы.

Для определения доли ковалентной связи в титанатах необходимо знать общее число $s$-, $p$- и $d$-валентных электронов, удерживаемых ионом Ti. Число $p$-электронов Ti в $BaTiO_3$, согласно данным таблицы, равно 1,4. К сожалению, по $K$-спектрам Ti не удается определить число $s$- и $d$-электронов. Однако, если предположить, что распределение электронов в валентной полосе однотипных соединений Ti и Zr (например, $BaTiO_3$ и $BaZrO_3$) одинаково, то можно сделать приблизительную оценку числа $d$-электронов по $L$-спектру Zr.

Для этого с помощью спектрографа ДРС были определены интенсивности $I_{L_{\beta_2}}/I_{L_{\alpha_1}}$ и $I_{L_{\gamma_1}}/I_{L_{\alpha_1}}$ для Zr в $BaZrO_3$ и использованы зависимости этих отношений от $Z$ по данным Ионссона [4] и Хика [5] (рис. 3). Отношения $I_{L_{\beta_2}}/I_{L_{\alpha_1}}$ и $I_{L_{\gamma_1}}/I_{L_{\alpha_1}}$ для Zr в $BaZrO_3$ оказались одинаковыми и равными 0,015.

Линия $L_{\beta_2}$ возникает за счет переходов электронов $d$-симметрии с внутренним квантовым числом $j = {}^5/_2$ на $L_{III}$-уровень атома*, линия $L_{\gamma_1}$ — за счет переходов на $L_{II}$-уровень $d$-электронов с $j = {}^3/_2$. Найденным отношениям интенсивностей по кривым рис. 3 соответствует 0,43 $d$-электронов с $j = {}^5/_2$ и 0,56 — с $j = {}^3/_2$. Общее число $d$-электронов $\sim 1$.

Таким образом, общее число $p$- и $d$-электронов у Ti в $BaTiO_3$ можно предполагать равным 2,4 (при общем числе валентных электронов 4), т. е. зарядность иона Ti не более 1,6 и доля ковалентной связи Ti — O не

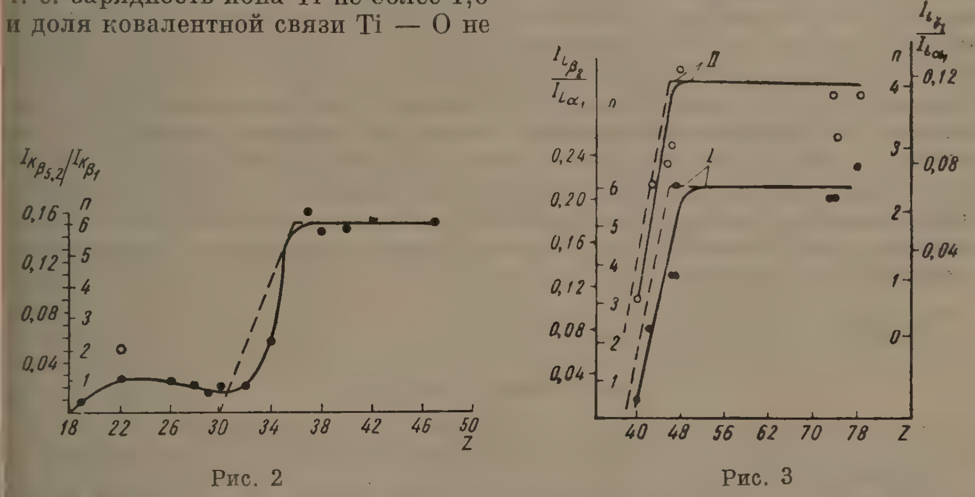


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимость отношения интегральных интенсивностей $I_{K_{\beta_{5;2}}}/I_{K_{\beta_1}}$ (сплошная кривая) и числа $4p$-электронов у свободных атомов (пунктир) от $Z$

Рис. 3. $I$ — зависимость отношения интегральных интенсивностей $I_{L_{\beta_2}}/I_{L_{\alpha_1}}$ (сплошная кривая) и числа $4d$-электронов с $j = {}^5/_2$ у свободных атомов (пунктир) от $Z$; $II$ — то же для $I_{L_{\gamma_1}}/I_{L_{\alpha_1}}$ и $j = {}^3/_2$

менее 60%. Интересно отметить, что при теоретическом вычислении величины внутреннего поля в $BaTiO_3$ в работе Веневцева, Жданова и др. [6] для совпадения с экспериментом оказалось необходимым предположить зарядности всех ионов в 2,3 раза меньшими их валентности. Однако, поскольку электроотрицательность атома бария значительно меньше, чем атома титана (соответственно 0,9 и 1,6 [7]), зарядность иона бария необходимо уменьшать в меньшей мере, чем иона Ti. В этом случае зарядность иона Ti в $BaTiO_3$ меньше 1,8, что хорошо согласуется с данными, полученными в настоящей работе (1,6). Из указанного сопоставления вытекает также, что доля $s$-состояний в валентной полосе незначительна и вероятное распределение электронов по состояниям в валентной полосе Ti у $BaTiO_3$ следующее: $d$-электронов $\sim 1$, $s$-электронов $\sim 0$, $p$-электронов $\sim 1{,}4$.

Таким образом, $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ отличаются от других титанатов наибольшей зарядностью и, следовательно, наименьшим радиусом иона Ti, что обеспечивает последнему свободу перемещений в Ti — O-октаэдре, дополнительно к той, которая обусловлена сравнительно большими параметрами решеток этих соединений. Возникновение же постоянных сме-

* На $L_{III}$-уровень правилами отбора разрешены переходы $d$-электронов и с $j = {}^3/_2$, но вероятность таких переходов на порядок меньше упомянутых в тексте. Этот факт следует из анализа интенсивностей линий рентгеновских спектров.

щений иона Ti, приводящих к появлению сегнетоэлектрических свойств у $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$, обусловлено, по-видимому, наличием сильных ковалентных связей. Из вышесказанного следует, что непротиворечивая теория сегнетоэлектричества соединений со структурой перовскита может быть построена только при учете смешанного характера химических связей.

В настоящей работе были также измерены отношения интенсивностей сателлита $K_{\beta''}$ Ti к линии $K_{\beta_5}$ Ti для исследованных соединений. Эти отношения также приведены в таблице. Обращает на себя внимание резкое уменьшение (примерно вдвое) интенсивности этого сателлита при переходе от четырехвалентных соединений титана к трехвалентным. На примере других соединений Ti это явление наблюдал Вайнштейн [8]. Блохин [9] обнаружил аналогичное изменение интенсивности сателлита $K_{\beta''}$ при переходе от шестивалентных соединений Cr к трехвалентным. Эти факты наводят на мысль, что интенсивность сателлита $K_{\beta''}$ вообще является функцией валентности. Объяснение этим явлениям можно найти, если, согласно Вайнштейну [10], предположить, что сателлит $K_{\beta''}$ у катионов переходных металлов в соединениях возникает за счет перекрестных переходов с валентных уровней анионов на $K$-уровень катиона. Действительно, при снижении валентности катиона уменьшается число валентных электронов, вовлекаемых в связь, и, следовательно, убывает число электронов на валентном уровне анионов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению интенсивности сателлита $K_{\beta''}$.

Ростовский гос. университет

**Цитированная литература**


1. Parratt L. G., Jossem E. L., Phys. Rev., **97**, *4*, 916 (1955).
2. Сыркин Я. К., Дяткина М. Е., Химическая связь и строение молекул.— Госхимиздат, 1946.
3. Szigeti B., Trans. Faraday Soc., 45, 155 (1949); Proc. Roy. Soc. A, **204**, 51 (1950).
4. Jönsson A., Z. Phys., **36**, 425 (1926).
5. Hicks V., Phys. Rev., **36**, 1273 (1930); **38**, 572 (1931).
6. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Зубов Ю. А., Кристаллография, **3**, 473 (1958).
7. Уэллс А. Ф., Строение неорганических веществ. — ИЛ, 1948.
8. Вайнштейн Э. Е., Бриль М. Н., Старый И. Б., Докл. АН СССР, **117**, *4*, 597 (1957).
9. Блохин М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 1515 (1939).
10. Вайнштейн Э. Е., Старый И. Б., Бриль М. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 784 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. Д. БОРИСОВ, В. В. НЕМОШКАЛЕНКО и А. М. ФЕФЕР

# СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ В ЖЕЛЕЗО-ХРОМИСТЫХ СПЛАВАХ

Фазовое превращение $\alpha \rightarrow \delta$ сплавов системы Fe — Cr представляет сключительный интерес, так как оно сопровождается коренным изменением структуры кристаллической решетки и целого ряда физических ойств. Можно ожидать, что столь существенное изменение структуры свойств указанных сплавов связано с изменением энергетического состояния электронов атомов компонентов сплавов. Изучение изменений в нкой структуре рентгеновских спектральных линий, обусловленных реходом электронов из внешних энергетических полос на $K$-уровень, ожет дать новый материал для понимания природы $\sigma$-фазы, механизма азового перехода $\alpha \rightarrow \sigma$ и связанных с ним изменений физических ойств железо-хромистых сплавов. В данной работе изучалась тонкая труктура рентгеновских эмиссионных $K_{\beta_5}$-полос хрома и железа в сплах Fe-Cr.

По современным представлениям, $K_{\beta_5}$ — последняя эмиссионная линия, вызванная переходом электронов из самой «внешней», образованой перекрытием $d$-, $s$- и $p$-состояний и частично заполненной электроами, полосы проводимости на $K$-уровень. У металлов переходной группы $K_{\beta_5}$-полоса имеет резко асимметричную форму и характеризуется крутым спадом интенсивности коротковолновой ветви. Так как распределеие электронов по $K$-уровню симметрично, то форма $K_{\beta_5}$-полосы металла, невидно, будет определяться только формой функции распределения анятых электронами состояний в зоне проводимости.

Таблица 1

**Значения энергии максимумов $K_{\beta_5}$-полос хрома и железа**

| Объект исследования | $\nu/R$ максимума | |
|---|---|---|
| | Cr | Fe |
| Чистый металл | 440,960±0,003 | 523,580±0,003 |
| Сплавы Fe-Cr ($\gamma$, $\alpha$) | 440,920±0,003 | 523,584±0,003 |
| » Fe-Cr ($\sigma$) | 440,927±0,004 | 523,590±0,004 |

Исследование рентгеновских спектральных линий $K_{\beta}$-группы хрома железа и $K$-спектра поглощения хрома в $\alpha$- и $\sigma$-фазах сплава Fe-Cr, соержащего 52,38% Fe, было проведено Казанцевым [1, 2]; однако малая инейная дисперсия примененного спектрографа не позволяет однозначо интерпретировать полученные автором результаты. Целью настоящей работы являлось установить характерные изменения в энергетиеском спектре электронов атомов хрома и железа при переходе их в плав, а также при переходе по оси температуры сплавов Fe-Cr из $\alpha$- $\sigma$-фазу.

Объектами исследования служили электролитические хром и железо ысокой степени чистоты и изготовленные на их основе в вакуумной высо-

кочастотной печи сплавы Fe-Cr, содержащие 34, 45 и 55%$_{вес}$ хрома. Гомогенизирующий отжиг сплавов производился при температуре 1150° в течение 50 час. Перевод сплавов из $\alpha$- в $\sigma$-фазу осуществлялся путем изотермического отжига их при температуре 650° в течение 150 час. Отжиг исследуемых образцов производился в запаянных кварцевых ампулах, наполненных аргоном. Образцы, изготовленные из сплава, содержащего 45% Cr, после отжига при температуре 650° становились совершен-

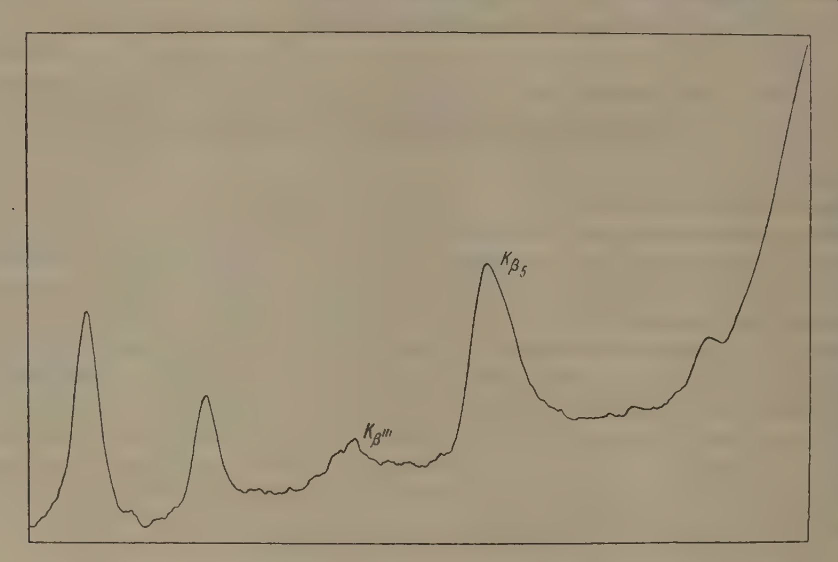



Рис. 1. Микрофотограмма $K_{\beta_5}$-линии чистого Cr, снятой при 1000°

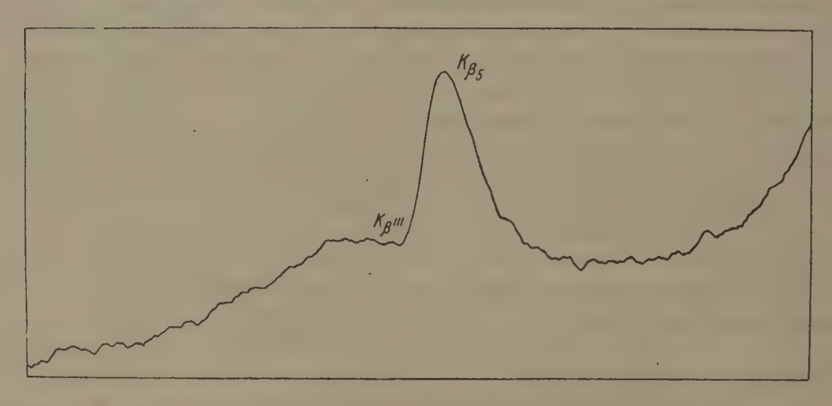



Рис. 2. Микрофотограмма $K_{\beta_5}$-линии чистого Fe, снятой при 1000°

но немагнитными, приобретали большую хрупкость и твердость. Подготовленные образцы сплавов, представляющие собой пластинки толщиной в 3 мм, крепились на первичном антикатоде рентгеновской трубки. Методика работы была аналогична описанной в ранее опубликованной работе [3].

В широком температурном интервале были сняты линии $K_\beta$-группы четвертого порядка отражения от чистого железа и третьего порядка отражения от чистого хрома, а также линии тех же порядков отражения от сплавов, содержащих 35, 45 и 55%$_{вес}$ хрома, находящихся как в $\alpha$-, так и в $\sigma$-фазах. При обработке спектрограмм были учтены данные работы [3]. Значения энергии максимумов $K_{\beta_5}$-полос хрома и железа, полученных от чистых металлов и сплавов Fe-Cr, находящихся в $\gamma$-, $\alpha$- и $\sigma$-фазах, приведены в табл. 1.

Таблица 2

**Сводные расчетные данные ширин $K_{\beta_5}$-полос Cr и Fe в зависимости от температуры образца**

| Объект исследования | Температура образца, °C | Fe | | | Cr | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_1$ | $T_2$ | $T_{макс}$ | $T_1$ | $T_2$ | $T_{макс}$ |
| Железо | 1200 | 1,8 | 10,7 | 10,6 | | | |
| | 1000 | 1,8 | 10,8 | 10,7 | | | |
| | 850 | 1,8 | 11,0 | 10,9 | | | |
| | 650 | 1,8 | 10,1 | 10,0 | | | |
| | 300 | 1,8 | 10,1 | 10 0 | | | |
| Сплавы | | | | | | | |
| № 1 (4 % Cr) | 1000 | 1,9 | 9,9 | 9,9 | — | — | — |
| № 2 (5,8 % Cr) | 1000 | 1,8 | 9,9 | 9,8 | — | — | — |
| № 3 (8 % Cr) | 1000 | 1,9 | 10,6 | 10,6 | — | — | — |
| № 4 (20 % Cr) | 1000 | 1,9 | 10,2 | 10,2 | — | — | — |
| № 5 (30 % Cr) | 1000 | 1,9 | 9,7 | 9,7 | — | — | — |
| № 6 (35 % Cr) | 1000 | 1,8 | 9,5 | 9,4 | 1,9 | 10,5 | 10,6 |
| | 650 | 1,9 | 10,0 | 10,0 | 1,8 | 10,0 | 10,0 |
| № 7 (45 % Cr) | 1000 | 1,8 | 9,4 | 9,3 | 1,8 | 10,6 | 10,6 |
| | 650 | 1,8 | 9,9 | 9,8 | 1,9 | 10,2 | 10,3 |
| № 8 (50 % Cr) | 1000 | 1,9 | 9,3 | 9,3 | 1,8 | 10,2 | 10,2 |
| № 9 (55 % Cr) | 1000 | 1,8 | 9,7 | 9,6 | 1,9 | 10,4 | 10,5 |
| | 650 | 1,9 | 9,9 | 9,9 | 1,8 | 10,0 | 10,0 |
| № 10 (75 % Cr) | 1000 | 1,8 | 10,5 | 10,4 | 1,8 | 9,4 | 9,4 |
| Хром | 1200 | | | | 1,7 | 9,0 | 8,9 |
| | 1000 | | | | 1,7 | 8,9 | 8,8 |
| | 800 | | | | 1,7 | 8,5 | 8,4 |
| | 600 | | | | 1,7 | 8,5 | 8,4 |

Таблица 3

**Сводные расчетные данные для энергии Ферми ($E_ф$) и энергии дна $3d$-полос (в ридбергах) атомов Cr и Fe**

| Объект исследования | Температура образца, °C | Фазовый состав | ν/R 3d Fe | | ν/R 3d Cr | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $E_ф$ | $E_0$ | $E_ф$ | $E_0$ |
| Железо | 1200 | γ | 0,188 | 0,97 | | |
| | 1000 | γ | | 0,98 | | |
| | 850 | $\alpha_п$ | | 0,99 | | |
| | 650 | $\alpha_ф$ | | 0,93 | | |
| | 300 | $\alpha_ф$ | | 0,93 | | |
| Сплавы | | | | | | |
| № 1 (4 % Cr) | 1000 | γ | 0,186 | 0,91 | 0,180 | — |
| № 2 (5,8 % Cr) | | | | 0,91 | | — |
| № 3 (8 % Cr) | | | | 0,96 | | — |
| № 4 (20 % Cr) | | | | 0,93 | | — |
| № 5 (30 % Cr) | | | | 0,90 | | — |
| № 6 (35 % Cr) | | α | | 0,88 | | 0,95 |
| № 7 (45 % Cr) | | | | 0,87 | | 0,97 |
| № 8 (50 % Cr) | | | | 0,87 | | 0,93 |
| № 9 (55 % Cr) | | | | 0,90 | | 0,94 |
| № 10 (75 % Cr) | | | | 0,95 | | 0,86 |
| № 6 (35 % Cr) | 650 | α+σ | 0,180 | 0,91 | 0,173 | 0,91 |
| № 7 (45 % Cr) | | σ | | 0,90 | | 0,92 |
| № 9 (55 % Cr) | | σ+α | | 0,90 | | 0,90 |
| Хром | 1200 | α | | | 0,140 | 0,80 |
| | 1000 | | | | | 0,79 |
| | 800 | | | | | 0,76 |
| | 600 | | | | | 0,76 |

На рис. 1 и 2 приведены микрофотограммы $K_{\beta_5}$-линий хрома и железа, снятых при температуре 1000° от чистых металлов. Из приведенных микрофотограмм следует, что только у $K_{\beta_5}$-полосы Cr коротковолновая ветвь ее свободна от наложения $K'''_{\beta}$-сателлита и может быть рассмотрена в чистом виде. У железа $K'''_{\beta}$-сателлит явно уже накладывается на коротковолновую ветвь $K_{\beta_5}$-полосы и должен быть выделен при изучении ее формы, ширины и интенсивности.

Таблица 4

**Поправки на дополнительное расширение**

| Поправка, eV | Элемент | |
|---|---|---|
| | хром | железо |
| *a* | 1,7 | 1,8 |
| *b* | 0,13 | 0,09 |
| *a*+*b* | 1,83 | 1,89 |

В табл. 2 приведены сводные расчетные данные для $T_1$, $T_2$ и $T_{\text{макс}}$ — ширин $K_{\beta_5}$-полос хрома и железа, снятых в широком температурном интервале от чистых металлов и сплавов Fe-Cr в $\gamma$-, $\alpha$- и $\sigma$-фазах. Из данных таблицы следует, что ширина $K_{\beta_5}$-полосы хрома с ростом температуры плавно растет, в то время как у железа в области 850—900° она проходит через максимум. Ширина $K_{\beta_5}$-полос хрома и железа в сплавах Fe-Cr, снятых при температуре 1000°, достигает максимального значения для хрома и минимального для железа в средней области концентраций компонентов железо-хромистых сплавов. Переход по оси состава $\gamma$ в $\alpha$-твердый раствор у железа характеризуется резким изменением хода кривой зависимости $T_{\text{макс}}$ от концентрации компонентов железо-хромистых сплавов. Значения ширин $K_{\beta_5}$-полос хрома и железа, полученных от сплавов в $\sigma$-фазе, лежат значительно выше у железа и ниже у хрома.

В табл. 3 приведены сводные расчетные данные для энергии Ферми и энергии дна $3d$-полос атомов хрома и железа чистых металлов и железо-хромистых сплавов в $\gamma$-, $\alpha$- и $\sigma$-фазах. При вычислении этих энергий для энергии $K$-уровня атомов хрома и железа нами были приняты значения: 441,10 $\nu/R$ для хрома и 523,77 $\nu/R$ для железа.

В значения $T_1$ и $T_2$ — коротковолновых и длинноволновых ветвей $K_{\beta_5}$-полос (табл. 2) вносились поправки на дополнительное расширение их, вызванное конечной шириной $K$-уровня атомов хрома и железа ($a$) и косым падением лучей на фотопленку ($в$). Значения этих поправок приведены в табл. 4.

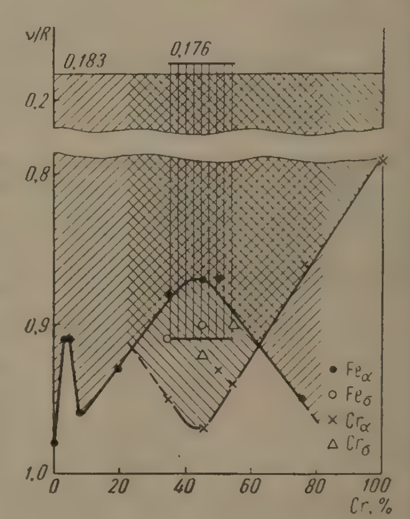



Рис. 3. Схема перекрытия энергетических полос Cr и Fe в сплавах Fe-Cr

Из данных табл. 3 можно сделать следующие выводы. Энергия дна полосы проводимости чистого хрома с ростом температуры плавно растет; у железа примерно в области 850° наблюдается резкий излом в сторону больших энергий. Энергия Ферми чистого хрома и железа в области температур 600—1200° остается постоянной и составляет 0,140 $\nu/R$ для хрома и 0,188 $\nu/R$ для железа. Энергия Ферми у железо-хромистых сплавов в $\alpha$-фазе составляет $0{,}183 \pm 0{,}003$ $\nu/R$; для сплавов в $\sigma$-фазе она равна $0{,}176 \pm 0{,}004$ $\nu/R$ и не зависит от концентрации компонентов сплава.

На рис. 3 по данным табл. 3 построена схема перекрытия энергетических полос атомов хрома и железа в железо-хромистых сплавах. Как видно из этой схемы, в средней области концентраций компонентов железо-хромистых сплавов, находящихся в $\alpha$-фазе, кривая зависимости ве-

личины энергии дна $3d$-полосы хрома и железа от концентрации компонентов сплава проходит через минимум у железа и через максимум у хрома (по абсолютному значению энергии); в области $\gamma$-фазы у железа наблюдается резкий излом хода этой зависимости. Сплавы Fe-Cr, находящиеся в $\alpha$-фазе и содержащие, соответственно, примерно 25 и 65% Cr, имеют общую зону проводимости с полностью обобществленными «внешними» электронами атомов хрома и железа.

Из этой же схемы видно, что в полосе проводимости сплавов Fe-Cr, находящихся в $\alpha$-фазе и содержащих от 30 до 75% Cr, «внешние» электроны атомов хрома и железа обобществлены только частично; часть электронов с низкой кинетической энергией в изученной области концентраций компонентов железо-хромистых сплавов принадлежит только атомам хрома (сплавы, содержащие от 30 до 65% Cr) или атомам железа (сплавы с содержанием от 65 до 75% Cr). В средней области концентраций компонентов железо-хромистые сплавы, находящиеся в $\sigma$-фазе, имеют общую зону проводимости с полностью обобществленными «внешними» электронами атомов хрома и железа.

Рентгено-спектральная лаборатория
Института металлофизики
Академии наук УССР

### Цитированная литература

1. Казанцев В. А., Докл. АН СССР, **101**, 477 (1955).
2. Казанцев В. А., Докл. АН СССР, **115**, 501 (1957).
3. Борисов Н. Д., Немошкаленко В. В., Фефер А. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1424 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. А. НЕМНОНОВ и А. З. МЕНЬШИКОВ

# *K*-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ХРОМА В БОРИДАХ, КАРБИДАХ, НИТРИДАХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Обладая интересной совокупностью физических свойств: высокой температурой плавления, большой твердостью, хрупкостью и хорошей электропроводностью,— твердые соединения тугоплавких металлов вообще и фазы внедрения, в частности, находят большое практическое применение в технике. Своеобразие кристаллических структур, сложность электронной структуры и характера межатомных сил связи, делают эти соединения одним из интересных объектов для исследования.

Несмотря на большое количество работ, обзор которых хорошо представлен в монографиях [1, 2], вопрос о характере межатомного взаимодействия в фазах внедрения остается далеко не ясным. В последнее время предприняты попытки решить этот спорный вопрос методом рентгеновской спектроскопии [3—5] — одним из наиболее прямых методов для изучения электронной структуры твердых тел.

В настоящей работе преследовалась цель изучить характер взаимодействия между атомами металла переходной группы с металлоидами первого ряда таблицы Менделеева [B, C, N, O]. Представление о непрерывном изменении типа связи от металлического (в случае бериллиад), через ковалентный (в случае карбидов), к ионному (в случае окислов) было высказано в работах [6, 7], а затем более детально развито в работе [8].

В качестве объекта исследования из металлов переходной группы нами был взят хром в соединениях с [B, C, N, O].

Исследовались CrB, $CrB_2$, $Cr_3C_2$, $Cr_7C_3$, $Cr_2N$, CrN, $Cr_2O_3$, а также химически чистые вещества $CrCl_3$ и $Cr_2(SO_4)_3$. Бориды и карбиды были получены в Институте металлокерамики и спецсплавов АН УССР. Нитриды получались диффузионным насыщением хрома в струе аммиака [9], $Cr_2O_3$ — окислением электролитического хрома при 1000° на воздухе.

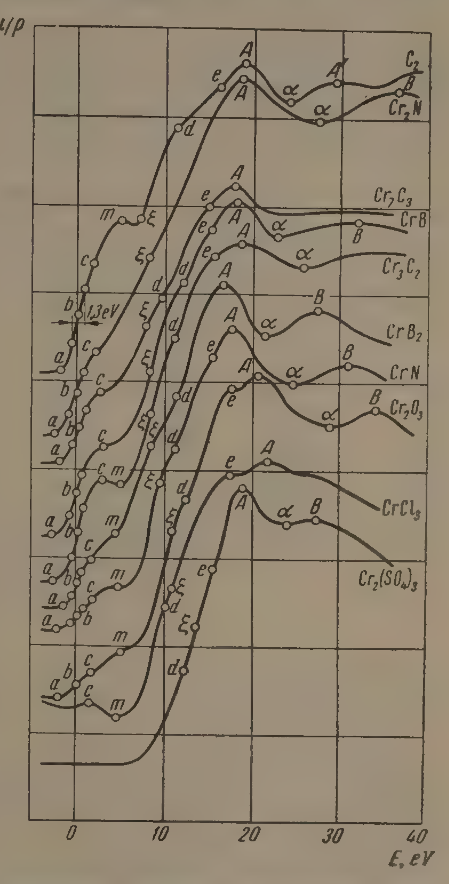
Исследовался рентгеновский *K*-край поглощения хрома на спектрографе с фокусировкой по Иоганну в первом порядке отражения от плоскости $(13\bar{4}0)$ кристалла кварца. В качестве линий сравнения использовались $K_{\alpha_1}$ Fe и $K_{\alpha_2}$ Mn. Линейная дисперсия составляла 2,5 XE мм$^{-1}$. Трубка работала в режиме 12÷13 kV, 45÷50 mA. Продолжительность съемки 35÷40 час. Наиболее контрастные спектры поглощения хрома получались при плотности поглотителя 5÷6 мг см$^{-2}$. Для каждого вещества снималось не менее трех спектрограмм.

Для всех исследованных нами фаз была измерена магнитная восприимчивость. Измерения проводились в лаборатории магнитного структурного анализа Института физики металлов АН СССР П. Г. Рудомановым на магнитных весах при поле 8600 Ое и температуре 17°. За эталон была взята соль Мора. Основной *K*-край поглощения хрома в исследованных соединениях и металлическом хроме представлен на рисунке. По оси абсцисс отложена энергия, отсчитываемая от выбранного нуля; по оси ординат — величины, пропорциональные коэффициенту поглощения.

По Биману и Фридману [10], начальная область *K*-спектров поглощения переходных металлов с недостроенными 3*d*-оболочками (в частности,

для хрома $3d^5 4s^1$) обусловлена переходами $1s$-электронов в незанятую часть обобщенной $3d\,4s$-полосы с примесью $4p$-состояний. В последнее время метод изохромат [11] дал возможность выделить с длинноволновой стороны кривой $K$-возбуждения отдельный максимум ($h$-структуру), происхождение которого связывают с переходами в $3d$-состояния.

Верхняя кривая на рисунке отображает ход коэффициента поглощения в области основного $K$-края электролитического хрома. Видно, что начальная область поглощения не имеет арктангенсоидальной формы, а обладает некоторым перегибом в точке $C$*. По аналогии с кривыми $K$-возбуждения, полученными методом изохромат характеристического спектра, этот перегиб можно объяснить также переходами в $3d$-состояния хрома.




Основной $K$-край поглощения хрома в соединениях и металлическом хроме

Итак, начальная область поглощения в чистом хроме обусловлена переходами $K$-электронов в $3d$- и $4s$-полосы и отражает переходы в те состояния, которые претерпевают изменения в зависимости от типа химической связи. А так как коэффициент истинного поглощения зависит от плотности незанятых состояний и вероятности перехода на эти состояния, т. е. $I(E) \sim P(E)\, n(E)$, то эти два фактора будут влиять на интенсивность начального поглощения.

Экспериментальные кривые, представленные на рисунке, расположены в таком порядке, что крайними являются вещества с различными типами связи, а именно—хром с металлическим типом и $Cr_2(SO_4)_3$ с ионным. При рассмотрении этих кривых видно, что в чистом хроме начальное поглощение по интенсивности составляет примерно половину от всего скачка поглощения, в то время как у $Cr_2(SO_4)_3$ его совсем нет; при этом энергетическое положение максимума $A$ остается неизменным. В данном соединении хром является трехвалентным, следовательно, квазиатомные $3d$- и $4s$-уровни в значительной степени свободны. Однако в результате слабого взаимодействия между соседними ионами хрома в кристалле $Cr_2(SO_4)_3$ перекрытие $3d$-$4s$-полос с $4p$-полосой либо совсем отсутствует, либо очень мало. Вследствие этого резко понижается вероятность перехода $K$-электрона на $3d$- и $4s$-состояния, что проявляется в исчезновении начальной области поглощения в соответствующем спектре. На данном примере мы видим, какое большое влияние оказывает вероятность перехода на интенсивность начального поглощения.

Переходя к трем последующим соединениям ($CrCl_3$, $Cr_2O_3$, CrN), замечаем, что тонкая структура основного $K$-края поглощения хрома в них становится более богатой. Начальное поглощение, появляющееся в хлориде хрома, становится больше по интенсивности у окисла и еще больше у нитрида. Кристаллическая структура соединений данной группы обла-

* К сожалению, выбранный масштаб не позволяет явственнее показать перегибы на этой и следующих кривых.

дает октаэдрической атомной координацией. По Кимбалу [12], здесь должна иметь место $d^2sp^3$-гибридизация волновых функций. Разумеется, в результате такой гибридизации $ds$-функций с $p$-функциями повышается вероятность перехода $K$-электрона в $3d$- и $4s$-состояния.

Интересной особенностью $K$-спектров поглощения хрома в соединениях данной группы, выявленной, как нам кажется, впервые в настоящей работе, является наличие тонкой структуры в начальной области поглощения (на рисунке перегибы в начальной области поглощения обозначены соответственно точками $c$ и $m$). По характеру спектра поглощения близко к этим соединениям подходит диборид ($CrB_2$), который имеет несколько другую атомную координацию (атом хрома находится внутри шестигранной призмы, в вершинах которой расположены атомы бора).

**Магнитная восприимчивость соединений хрома**

| Вещество | $\varkappa_x \cdot 10^6$, ед. CGSM | Электронная конфигурация |
|---|---|---|
| $Cr_2(SO_4)_3$ | 28,0 | $d^2sp^3$ |
| $CrCl_3$ | 21,8 | $d^2sp^3$ |
| $Cr_2O_3$ | 19,2 | $d^2sp^3$ |
| $CrN$ | 18,0 | |
| $CrB_2$ | 9,0 | |
| $Cr_3C_2$ | 6,4 | $d^4sp$ или $d^5p$ |
| $CrB$ | 6,7 | $d^4sp$ или $d^5p$ |
| $Cr_7C_3$ | 3,8 | $d^4sp$ или $d^5p$ |
| $Cr_2N$ | 5,8 | $d^4sp$ или $d^5p$ |
| $Cr$ | 3,4 | |

Результаты измерения магнитной восприимчивости, приведенные в таблице, показывают, что ее значение убывает в ряду соединений $Cr_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$, $Cr_2O_3$, $CrN$, $CrB_2$ от $28{,}0 \cdot 10^{-6}$ до $9{,}0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, что свидетельствует, по-видимому, об уменьшении числа нескомпенсированных спинэлектронов в $3d$-оболочке атомов хрома.

Наличие закономерного изменения интенсивности начального поглощения, а также данные по измерению магнитной восприимчивости, позволяют считать, что в этом ряду соединений наряду с ионным типом связи имеется все возрастающая ковалентная составляющая межатомного взаимодействия.

Вторая группа соединений ($Cr_3C_2$, $CrB$, $Cr_7C_3$, $Cr_2N$) имеет бо́льшую (по сравнению с первой) начальную область $K$-спектров поглощения, равную примерно $25 \div 30\%$ от всего скачка поглощения, и магнитную восприимчивость порядка $5 \div 6 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM, что существенно меньше восприимчивости предыдущего ряда соединений. Рассмотрение кристаллических структур показывает наличие в данных соединениях в той или иной мере искаженной призматической атомной координации, для которой по [12] должна иметь место $d^4sp$- или $d^5p$-гибридизация волновых функций.

Если предположить наличие только ковалентного типа связи, то данные соединения должны быть диамагнитными или слабомагнитными, а начальная область $K$-спектров поглощения хрома в этих соединениях должна либо совсем исчезнуть, либо быть малой по величине. В нашем случае ни того, ни другого не наблюдается. Следовательно, характер сил связи в этих соединениях является сложным и, с нашей точки зрения, более отвечает развитому Паулингом [13] представлению о резонирующей ковалентной связи. В данной группе соединений, когда в гибридизации принимают участие почти все $3d$-электронные орбиты ($d^4sp$ или $d^5p$), происходит, с одной стороны, уменьшение числа свободных состояний, а с другой — значительно увеличивается число $d$-состояний с $p$-характером. Последний фактор приводит к исчезновению в начальной области поглощения тонкой структуры, наблюдающейся на кривых коэффициента поглощения для первой группы соединений.

При общем рассмотрении $K$-спектров поглощения хрома в чистом хроме и в его соединениях с B, C, N, O, Cl следует отметить неизменность положения точки $b$ в шкале энергий независимо от типа соединения. Перегибы на кривой коэффициента поглощения, обозначенные точками $d$ и $e$, природу которых мы не рассматриваем, подвержены изменениям как

в шкале энергий, так и в шкале интенсивностей. Точка $\zeta = \left(\frac{A-a}{2}\right)_{\frac{\mu}{\rho}}$ — середина скачка поглощения — закономерно смещается в коротковолновую сторону по мере возрастания в соединениях ионной составляющей сил связи.

У всех исследованных нами соединений, за исключением $CrCl_3$, $Cr_2O_3$ и $Cr_2(SO_4)_3$, наблюдается хорошо выраженная тонкая структура края (крониговская тонкая структура), простирающаяся на 150÷200 eV в коротковолновую сторону (6÷7 флюктуаций).

### Цитированная литература


1. Самсонов Г. В., Уманский Я. С., Твердые соединения тугоплавких металлов. — Металлургиздат, 1957.
2. Киффер Р., Шварцкопф П., Твердые сплавы.— Металлургиздат, 1957.
3. Вайнштейн Э. Е., Васильев Ю. Н., Докл. АН СССР, **114**, 53 741 (1957).
4. Баринский Р. Л., Вайнштейн Э. Е., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1387 (1957).
5. Renner H., Brauer G., Faessber A., Z. Naturforsch. A., **10**, 171 (1955).
6. Немнонов С. А., Ж. техн. физ., **18**, 247 (1948).
7. Erlich P., Z. anorgan. Chem., **259**, 1 (1949).
8. Самсонов Г. В., Изв. Сектора физ.-хим. анализа, ИОНХ АН СССР, XXVII, 97 (1956).
9. Архаров В. И., Конев В. Н., Меньшиков А. З., Исследования по жаропрочным сплавам. т. III, стр. 408. — Изд. АН СССР, М., 1958.
10. Beeman W. W., Friedman H., Phys. Rev., **56**, 5, 392 (1939).
11. Nilsson A., Arkiv fys., **6**, 49 513 (1953).
12. Kimball G., J. Chem. Phys., **8**, 188 (1940).
13. Pauling L., Proc. Roy. Soc. A, **196**, 343 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. А. ТРАПЕЗНИКОВ

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ПО ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Наблюдающиеся с коротковолновой стороны рентгеновского края поглощения флуктуации коэффициента поглощения можно сопоставить между собой по интенсивности на основе теории Костарева [1] следующим образом:

$$\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}} = \frac{\mathbf{A}_{k''}}{\mathbf{A}_{k'}} \frac{1-\mathbf{A}^2_{k'}}{1-\mathbf{A}^2_{k''}}; \qquad (1)$$

здесь $\varphi_{k''}$ и $\varphi_{k'}$ — амплитуды флуктуаций коэффициента поглощения для волновых чисел $k''$ и $k'$, $\mathbf{A}_{k''}$ и $\mathbf{A}_{k'}$ — амплитуды возмущающего потенциала атомного слоя, окружающего поглощающий атом, которые, по [1], имеют для $j$-го слоя вид

$$\mathbf{A}_{k,j} = \frac{2mz_j\alpha_j(\beta'_j - \beta''_j)}{h^2k^2\sqrt{(\beta'^2_j + 4k^2)(\beta''^2_j + 4k^2)}}; \qquad (2)$$

здесь $m$ — масса атома, $z_j$ — число атомов в слое $j$, $h$ — постоянная Планка, $\alpha_j$ и $\beta_j$ — параметры экспоненциальной функции $V = \alpha e^{-\beta r}$, которой описывается потенциал окружающих поглощающий атом ионов, характеризующие радиальную электронную плотность. Наличие двух $\beta$ ($\beta'$ и $\beta''$) означает различие в изменении потенциала в сторону поглощающего атома и противоположную. $\beta'$ и $\beta''$ различны по знаку и незначительно разнятся по величине. Допустим их равенство по величине, что упростит выражение (2).

Рассмотрим температурную зависимость отношения $\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}$ (при $k'' > k'$), обусловленную зависимостью параметров $\alpha$ и $\beta$ от температуры *.

Зависимость поглощения от температуры на основе температурного варианта теории Костарева [2] рассматривалась в [3], где путем ввода в выражение (2) температурного множителя $S$ и множителя, содержащего характеристическую температуру $\theta$ (которая предполагалась в [3] зависящей от $T$) был исследован вид кривой $\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}} = f(T)$. В рамках температурного варианта [2] получается возрастание $\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}$ с ростом $T$ $\left(\frac{d\left(\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}\right)}{dT} > 0\right)$, что показано в [3] (см. частный случай второго варианта), в то время как эксперимент показывает убывание [4—7]. Сделанное в [3] допущение о зависимости $\theta$ от $T$ делает возможным случай, когда $\frac{d\left(\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}\right)}{dT} < 0$,

* Рассмотрение приводили для одного слоя, так как, по [2], для объяснения тонкой структуры часто оказывается достаточно одного первого слоя (остальные слои дают сверхтонкую структуру).

что согласуется с экспериментом. Но для этого, как показали приближенные расчеты в [8], приходится допустить большие изменения $\theta$ с температурой; например, для железа при переходе от 20° к 800° $\theta$ дожна уменьшаться с 430 до 260. Последнее обстоятельство заставило рассмотреть другую возможность для объяснения температурной зависимости отношения $\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}$, а именно через зависимость $\alpha$ и $\beta$ от температуры. Для этого представим их как средние значения, получающиеся из среднего по времени распределения электронной плотности данного слоя при наличии теплового движения атомов этого слоя.

Температурную зависимость $\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}$ найдем, произведя дифференцирование

$$\frac{d\left(\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}\right)}{dT} = \frac{d\left(\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}\right)}{d\beta}\frac{d\beta}{dT},$$

для чего выразим $\alpha$ через $\beta$. Соотношение между $\alpha$ и $\beta$ найдем из выражения для атомного фактора *

$$f = \int_0^\infty U(r)\frac{\sin \mu r}{\mu r}\,dr; \tag{3}$$

здесь $U(r) = 4\pi r^2\rho$ — радиальная электронная плотность, $\rho = -\frac{8\pi e}{3h^3}(2meV)^{3/2}$ — средняя плотность заряда в некоторой точке объема, $\mu = \frac{4\pi \sin\vartheta}{\lambda}$, где $\vartheta$ — угол отражения и $\lambda$ — длина волны рассеянного излучения. Подставляя эти величины в (3), получим

$$f = c_1\int_0^\infty re^{-\frac{3}{2}\beta r}\sin \mu r\,dr = \frac{c_2\alpha^{3/2}\beta}{\left(\beta^2 + \frac{4}{9}\mu^2\right)^2}, \tag{3а}$$

где

$$c_1 = \frac{32\pi^2 e\,(2me\alpha)^{3/2}}{3h^3\mu} \quad \text{и} \quad c_2 = c_1\frac{16\mu}{27\alpha^{3/2}}.$$

Представим правую часть (3а) в виде ряда по степеням $\beta$ и $\mu$, для чего выразим $\alpha$ через $\beta$ таким образом, чтобы первый член ряда обращался в единицу и коэффициент перед рядом не зависел от $\beta$ и угла и равнялся бы атомному номеру $Z$, так как при нулевом угле отражения $f = Z$. Для этого необходимо, чтобы $\alpha = c\beta^2$. Подставляя в (3а), получим

$$f = Z\left[1 - 2\left(\frac{2\mu}{3\beta}\right)^2 + 3\left(\frac{2\mu}{3\beta}\right)^4 + \cdots + (-1)^n(n+1)\left(\frac{2\mu}{3\beta}\right)^{2n} + \cdots\right], \tag{3б}$$

причем

$$Z = \frac{2^9\pi^2 e\,(2mec)^{3/2}}{3^4 h^3}.$$

откуда $c = c(Z)$ константа вещества.

С другой стороны, выражение для атомного фактора с учетом температуры записывается так:

$$f_T = f_0 e^{-B\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}, \tag{4}$$

где $B = 8\pi^2 u^2$, $u$ — среднее квадратичное отклонение атома при тепловом движении. Аппроксимируя $f_0 = Ze^{-A\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}$, что допустимо для малых $Z$ и

* По поводу используемых здесь представлений об атомном факторе см., например, в [9].

больших $\vartheta$, получим выражение для атомно-температурного фактора:

$$f_T = Ze^{-(A+B)\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2}, \tag{4a}$$

где $A$ не зависит от температуры и является константой вещества. Разложим (4а) в ряд:

$$f_T = Z\left[1 - \frac{(A+B)}{1!}\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2 + \frac{(A+B)^2}{2!}\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^4 + \cdots + \right.$$
$$\left. + (-1)\,\frac{(A+B)^n}{n!}\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^{2n} + \cdots\right]. \tag{4б}$$

Сравнивая (3б) и (4б), видим, что $A + B \sim \frac{1}{\beta^2}$, т. е. $u$ возрастает с уменьшением $\beta$, что говорит о размытии электронной плотности (более пологом ходе экспоненты при уменьшении $\beta$) с увеличением амплитуды тепловых колебаний, т. е. $\frac{du}{dT} > 0$ и $\frac{d\beta}{dT} < 0$.

Подставим $\alpha = c\beta^2$ в (2), а (2), соответственно, в (1), после чего (1) продифференцируем по $T$, что при некотором упрощающем допущении, не сказывающемся на знаке, дает

$$\frac{d\left(\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}}\right)}{dT} = \frac{192\, m^2 z_1^2 c^2 \beta^7\,(k'^2 - k'^2)}{h^2 k'' k' \mathrm{A}^2_{k'}\,(\beta^2 + 4k'^2)^2\,(\beta^2 + 4k''^2)\,(1 - \mathrm{A}_{k''}{}^2)^2}\,\frac{d\beta}{dT}\,. \tag{5}$$

Как видно, $\frac{d\beta}{dT}$ имеет тот же знак, что и $\frac{d\,(\varphi_{k''}/\varphi_{k'})}{dt}$, а последнее, по всем известным экспериментальным данным [4—7], имеет знак минус. Значение $\frac{d\beta}{dT} < 0$, полученное как из неравномерного затухания тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения с температурой, так и из изменения атомно-температурного фактора с температурой (через $u$), позволяет установить связь между рентгеноспектральными и рентгеноструктурными исследованиями.

По экспериментальным кривым $\frac{\varphi_{k''}}{\varphi_{k'}} = f(T)$ можно сказать, что там, где наклон круче, имеет место большее убывание $\beta$ с температурой и соответственно большее возрастание $u$, что говорит о большем убывании сил связи с температурой. Таким образом, в работе предлагается новый метод, позволяющий делать суждения об изменении амплитуды тепловых колебаний и определять среднее значение радиальной электронной плотности путем определения параметра $\beta$ из рентгеноспектроскопических экспериментальных данных по тонкой структуре края поглощения.

В заключение автор выражает благодарность В. И. Ивероновой и А. Н. Орлову за интерес к работе и полезные замечания.

Институт физики металлов
Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Костарев А. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 11, 60 (1941).
2. Костарев А. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 811 (1950).
3. Трапезников В. А., Физ. металлов и металловедение, 5, 8 (1957).
4. Veldkamp J., Z. Phys., 82, 776 (1933).
5. Sjoerdsma W., Physica, 4, 29 (1937).
6. Coster D., Levi H., Physica, 6, 44 (1939).
7. Трапезников В. А., Немионов С. А., Физ. металлов и металловедение, 3, 314 (1956).
8. Трапезников В. А., Тр. Ин-та физ. металлов. Уральский фил. АН СССР, вып. 20 (1958).
9. Жданов Г. С., Основы рентгеновского структурного анализа.— Гостехиздат, М—Л., 1940.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Р. Л. БАРИНСКИЙ и Э. Е. ВАЙНШТЕЙН

# КОЛЛЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛАХ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЕ В СТРУКТУРЕ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АТОМОВ В ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В опубликованных ранее работах [1—3] был выявлен ряд закономерностей в структуре рентгеновских спектров поглощения атомов в полярных кристаллах, из которых следовал вывод о существовании в этих спектрах двух серий линий поглощения, описываемых водородоподобными формулами. Как уже отмечалось [1], эти закономерности нельзя объяснить на основе «квазиатомного» подхода к явлению поглощения рентгеновых лучей отдельными ионами этих веществ. Недостаточной является также так называемая одноэлектронная теория, не учитывающая межэлектронное взаимодействие в кристаллах твердых тел. Для объяснения этих явлений оказалось необходимым рассматривать возбужденные состояния системы электронов, принадлежащих всему кристаллу [1].

Представление о такого рода возбужденных экситонных состояниях кристалла было впервые введено в науку Я. И. Френкелем. В последние годы была предпринята попытка создания строгой теории экситонов в рамках так называемой многоэлектронной теории [4—8], учитывающей взаимодействие между электронами в твердых телах. Уже в первых работах, посвященных общему рассмотрению возбужденных состояний электронов в беспримесных атомных полупроводниках и ионных кристаллах, было показано, что коллективный характер межэлектронного взаимодействия в этих системах приводит к существованию в кристаллах двух типов возбуждений — одного бестокового экситонного возбуждения, принадлежащего всему кристаллу в целом, и другого, связанного с переносом тока в кристалле, эквивалентного появлению электронов проводимости и дырок. При полном исключении из рассмотрения процесса переноса электрического заряда в кристалле и учете слабовозбужденных состояний системы было показано [5], что «квантовые состояния» взаимодействующих электронов полупроводника могут быть интерпретированы как совокупность отдельных «элементарных возбуждений» или «квазичастиц» (экситонов), подчиняющихся статистике Бозе, и что первоначальная френкелевская теория следует как частный случай из полученных соотношений, если не учитывать обменные эффекты и сделать некоторые упрощающие предположения относительно энергии отдельных «элементарных возбуждений». При этом авторы, подчеркивая приближенный характер развитой ими теории, указывают на необходимость учета в ее более строгом варианте «внутренних возбуждений ионных остовов, которые могут находиться в тесной связи с поляризуемостью последних в реальных кристаллах».

Впервые прямые экспериментальные доказательства в пользу вывода теории о возможности представления возбужденных коллективных состояний взаимодействующих электронов в решетке твердого тела в виде своеобразных «квазичастиц» (экситонов), обладающих свойствами атомной системы, были получены в серии работ Гросса и его сотрудников [9]

и в дальнейшем подтверждены другими исследователями. При изучении оптических спектров поглощения ряда кристаллов ($Cu_2O$, CdS, $HgJ_2$) в области низких температур этим авторам удалось обнаружить около границы поглощения присутствие ряда узких линий. В $Cu_2O$ при температуре жидкого азота наблюдаются даже две серии линий поглощения — одна в желтой части спектра и другая — в зеленой. Оказалось, что во всех случаях частоты этих линий поглощения, за исключением первой (наиболее удаленной от границы края), хорошо удовлетворяют сериальной зависимости для водородоподобного атома. Более того, сходство в свойствах водородоподобной системы и «квазичастицы» настолько велико, что для линий спектра экситона удается наблюдать эффект Штарка и ионизацию экситона электрическим полем, а также зеемановское расщепление и диамагнитное смещение «центров тяжести» компонент расщепленных экситонных линий в магнитных полях различной величины. Последнее смещение в спектре экситона наблюдается уже у линии с $n=3$, в то время как в атомных спектрах натрия, например, заметное смещение имеет место для линий с $n \geqslant 20$. Это связано с большой величиной радиуса оптического экситона по сравнению с радиусом соответствующей орбиты в атоме водорода. По данным [9], радиус орбиты экситона с $n = 5$ может быть оценен величиной, близкой к 200 Å. Тот же порядок величины (~280 Å) получается при вычислении радиуса оптического экситона по формуле Мотта [10]:

$$r_n = \varepsilon \frac{\hbar^2 n^2}{\mu e^2}, \qquad (1)$$

в которой $\varepsilon$ — диэлектрическая проницаемость среды, равная для ионных кристаллов квадрату их показателя преломления; $\mu$ — эффективная приведенная масса экситона: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$ ($\mu_1$ и $\mu_2$ — эффективные массы электрона и дырки); $n$ — главное квантовое число рассматриваемого уровня возбуждения в водородоподобной «квазичастице»; $e$ — заряд электрона; $\hbar = h/2\pi$, $h$ — постоянная Планка.

Относительно высокое значение диэлектрической проницаемости для закиси меди (~10), которое является причиной большой величины радиуса оптического экситона в этих кристаллах и облегчает наблюдение штарковского* и зеемановского расщепления экситонных линий поглощения в спектрах этих веществ, имеет своим вторым следствием значительное уменьшение энергетической протяженности экситонной серии линий поглощения в кристалле по сравнению с соответствующим водородоподобным атомом. Энергетическая протяженность серии экситонных линий в спектрах поглощения кристалла по отношению к положению границы серии ($\Delta E$) может быть [7] определена по формуле

$$\Delta E = \frac{R}{n^2}\left(\frac{\mu}{m}\right)\frac{1}{\varepsilon^2}, \qquad (2)$$

в которой $R = 109678$ *см*$^{-1}$, $m$ — масса электрона в вакууме, а остальные обозначения имеют прежний смысл. Как показали Гросс с сотрудниками [9], постоянная Ридберга в спектре экситона в $Cu_2O$ действительно на два порядка (в 140 раз) меньше, чем в спектре атома водорода, $\Delta E \sim 0{,}3$ eV, а величины $(\mu/m)$ для линий «желтой» и «зеленой» серий различны и изменяются в пределах от 0,28 до 0,5.

Помимо результатов спектроскопических опытов, получающих естественное объяснение на основе предположения об экситонном характере возбуждения электронов этих кристаллов, в последнее время эти представления нашли себе многочисленные подтверждения и в работах по внутреннему [11—13] и внешнему [14, 15] фотоэффекту.

* Как показано в [6], многоэлектронное взаимодействие в кристалле приводит к понижению порядка эффекта Штарка по сравнению с эффектом у невзаимодействующих атомов.

Возможность существования экситонных серий линий поглощения в рентгеновских спектрах поглощения атомов в твердых телах была впервые отмечена Кошуа и Моттом [16]. Экспериментальное доказательство наличия таких серий было дано, как уже указывалось, в работах [1—3, 17]. Затем эти вопросы были вновь подвергнуты обсуждению в работах Паррата и Джоссема [18,19], а также Муто и Окуно [20] (последние использовали одноэлектронное приближение для исследования процесса поглощения рентгеновых лучей ионами $K^+$ и $Cl^-$ в кристалле KCl). Паррату и Джоссему удалось достаточно убедительно показать, что учет экситонного механизма возбуждения кристалла KCl может позволить примирить наблюдающуюся на опыте небольшую ($\sim$1 eV) ширину $K_{\beta_1}$-эмиссионной линии Cl с выводами теории о значительной протяженности $3p$-полосы энергии $Cl^-$ в кристалле KCl ($\sim$4,4 eV) и приводит к представлению о различной доле участия в эмиссии $K_{\beta_1}$- и $K_{\beta_5}$-линий $3p$-электронов Cl, расположенных на разных расстояниях от дна $3p$-полосы $Cl^-$. Это является несомненным вкладом в теорию рентгеновских спектров испускания, несмотря на то, что авторы во второй своей работе [19] рассматривают на равных правах с предложенным ими ранее механизмом другое объяснение, именуемое ими «точкой зрения узкой полосы». Значительно менее убедительными и вызывающими возражения являются выводы этих авторов, относящиеся к тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения. Исходя из произвольного предположения о значении величины $\varepsilon$ для рентгеновского экситона и постулируя необходимость совпадения границ непрерывного поглощения в оптическом и рентгеновском спектрах, эти авторы не смогли преодолеть возникших перед ними трудностей и прийти к логически непротиворечивой системе взглядов. Мы не говорим уже о том, что предложенная ими схема оказывается неспособной объяснить вскрытые в работах [1—3] закономерности в тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения компонентов щелочно-галоидных кристаллов.

В макроскопическом варианте теории экситонов коллективный характер возбуждения кристалла в процессе поглощения радиации одним из его атомов учитывается при помощи введения в основные формулы диэлектрической проницаемости вещества $\varepsilon$. Совершенно очевидно, что значения $\varepsilon$ должны быть различны для двух возбужденных (экситонных) состояний кристалла, возникающих при поглощении его атомами рентгеновской радиации или ультрафиолетового излучения. В последнем случае при рассмотрении радиуса действия оптических экситонов и протяженности обязанной им серии линий ультрафиолетового поглощения в спектре кристалла KCl можно (как это показывают опыты Гросса и других) получить достаточно хорошее согласие с данными опыта, используя значения $\varepsilon$, полученные для наиболее высоких радиочастотных измерений. Между тем значительно бóльшая инерционность среды в отношении рентгеновского поглощения (меньшее время жизни $K$-состояния) и меньшая подвижность вакансии в $1s$-уровне по сравнению с таковой в валентной $3p$-полосе кристалла (возникающей при ультрафиолетовом поглощении в нем) делает эту цифру для $\varepsilon$ совершенно неприемлемой для описания свойств рентгеновского экситона. Экспериментальная оценка этой величины показывает, что для рентгеновского экситона ее следует принять близкой к единице*.

* В отличие от работ [18—20], где при рассмотрении рентгеновского экситона в кристалле KCl значения $\varepsilon$ произвольно принимались равными от 1,5 до 2,13. Не исключена возможность того, что в дальнейшем, по мере уточнения и развития представлений о механизме взаимодействия рентгеновых лучей с кристаллом, станет необходимым учитывать различия в величинах $\varepsilon$ для спектров поглощения различных компонентов ионных кристаллов. На нынешнем этапе развития теории различие в условиях поглощения лучей различными ионами учитывается лишь путем выявления в экспериментальных спектрах поглощения атомов двух серий экситонных линий поглощения, которые рассчитываются в предположении, что среднее значение $\varepsilon$ в обоих случаях равно единице.

Действительно, комбинируя соотношения (1) и (2), можно получить формулы:

$$\varepsilon_{рент} = \frac{52}{\Delta E^2 r_n^2}\,* \qquad (3)$$

и

$$\left(\frac{\mu}{m}\right)_{рент} = \frac{\Delta E n^2 \varepsilon^2}{R}, \qquad (4)$$

позволяющие на основании экспериментальных данных и предположения, что радиус действия рентгеновского экситона ограничен областью ближайшего окружения поглощающего атома**, оценить оба важнейших параметра, определяющих свойства рентгеновского экситона в кристалле. В конкретном случае рентгеновских спектров поглощения K и Cl в кристалле KCl*** оценки по формулам (3) и (4) приводят к значениям $(\mu/m) \sim 0{,}5$ и величине $\varepsilon$, близкой к единице. Любопытно, что (в отличие от $\varepsilon$) эффективные приведенные массы рентгеновского и оптического экситона в кристалле оказываются весьма близкими по величине.

Воспользовавшись полученными выше значениями $\varepsilon$ и $\mu/m$, характеризующими свойства рентгеновского экситона в кристалле, и результатами работ [1, 17] по $K$-спектрам поглощения K и Cl в KCl, можно провести расчет энергетического спектра рентгеновского экситона в кристалле KCl и сопоставить его со спектром оптического экситона и данными об ультрафиолетовом поглощении в этом кристалле. Для учета внутреннего возбуждения ионных остовов и их поляризации под влиянием окружающих ионов расчет системы уровней рентгеновского экситона проводился с помощью описанного ранее [1] метода по водородоподобным формулам****, включающим эффективные значения главного квантового числа $n^*$. Имея в виду относительно малый радиус действия рентгеновского экситона (в сотни раз меньше оптического) и почти адиабатический характер рентгеновского поглощения (большая инерционность среды, отвечающая условию $\varepsilon \sim 1$), такой метод учета внутреннего возбуждения ионных остовов кристалла в ходе поглощения рентгеновской радиации можно считать вполне оправданным и практически очень удобным. Энергетический спектр рентгеновского экситона, полученный в результате расчета $K$-спектров поглощения K и Cl в KCl [1], экспериментальные данные по $K$-спектрам испускания в KCl, а также данные по ультрафиолетовым спектрам поглощения в этом кристалле приведены на рис. 1.

Появление в $K$-спектрах поглощения компонентов кристалла KCl двух серий линий рентгеновского экситона вполне аналогично тому, что наблюдалось в случае ультрафиолетовых спектров $Cu_2O$ [9]. Эмиссионная $K_{\beta_1\beta_5}$-линия Cl в KCl обусловлена переходом электронов из $3p$-полосы $Cl^-$ на $K$-уровень атомов Cl. Ширина $3p$-полосы $Cl^-$ равна 4,4 eV, расстояние между максимумами $\sim$2,2 eV. Положение этих максимумов на энергетической шкале (рис. 1) отмечено пунктирной линией. Электроны, заполняющие $3p$-полосу $Cl^-$ в кристалле, могут участвовать не только в образовании рентгеновских эмиссионных линий, но при благоприятных условиях также и в ультрафиолетовом поглощении, в ходе которого они перебрасываются на оптические уровни возбуждения кристалла. Этот слу-

---

* Здесь $\Delta E$ выражено в eV, а $r_n$ — в Å.

** Это естественное само по себе предположение совпадает с тем, которое делалось в свое время Гиппелем [21].

*** $r_1 \approx r_{k_1^+} = 1{,}33$ Å и $\Delta E = 5{,}3$ eV.

**** Как показано в работе [8], многоэлектронный характер задачи может вызвать смещение основного уровня экситона, в результате чего он хуже других уложится в водородоподобную серию. Подобное явление действительно наблюдалось на опыте [9]. Однако анализ формулы, выражающей поправку к величине энергии первого уровня экситона по [8], показывает, что в случае рентгеновского экситона эта поправка значительно меньше, чем в оптике.

чай схематически представлен на рис. 1, *в*. Вычисление протяженности серии линий оптического экситона в KCl проводилось по формуле (2), в которой $\varepsilon = 2{,}13$; $\mu/m = 0{,}7$. Как и следовало ожидать, величина $\Delta E$ в случае оптического экситона в кристалле KCl оказывается $\sim 2$ eV, т. е. примерно в 3 раза меньше соответствующего значения для рентгеновского экситона.

Как явствует из сопоставления результатов вычислений по схеме рис. 1, *в* с длинами волн максимумов ультрафиолетового поглощения ($A_1$ и $A_2$) в кристалле KCl (1620 и 1310 Å), их возникновение в спектре

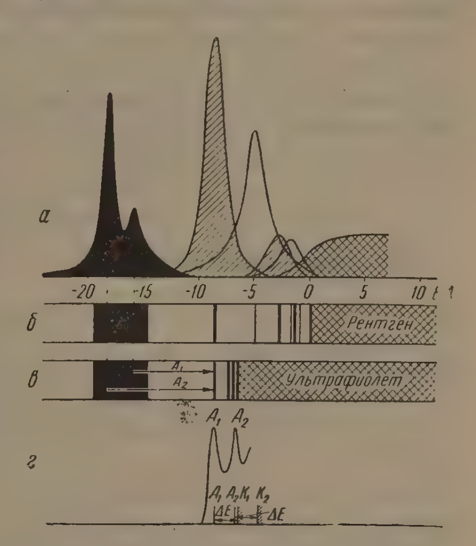



Рис. 1. Рентгеновский и оптический экситоны в кристалле KCl: *а* — слева — $K_{\beta_1\beta_5}$ линия испускания Cl, отвечающая заполненной 3*p*-полосе $Cl^-$ в KCl; справа — две серии линий рентгеновского экситона (одна из серий заштрихована) и континуум (двойная штриховка); *б* — энергетическая схема: слева — местоположение заполненной 3*p* -полосы $Cl^-$, справа — местоположение двух серий линий рентгеновского экситона (толстые и тонкие линии) и предел серий (двойная штриховка); *в* — заполненная 3*p*-полоса $Cl^-$ и уровни возбуждения ультрафиолетового экситона; *г* — спектр ультрафиолетового поглощения кристалла KCl. Показано местоположение первой линии ($A_1$ и $A_2$) и предела серии ($K_1$ и $K_2$) каждого из экситонов

можно представить себе как результат перехода электронов из различных участков заполненной 3*p*-полосы $Cl^-$ на один и тот же оптический уровень возбуждения кристалла. Такая трактовка структуры этих спектров существенно отличается от точки зрения Мотта [10] и позволяет очень просто объяснить закономерности, наблюдающиеся в ультрафиолетовых спектрах щелочно-галоидных кристаллов, интерпретация которых, по Мотту, представлялась затруднительной. Если принять схему рис. 1, *в*, то не будет вызывать недоумения ни большая степень постоянства расстояния между первыми двумя максимумами поглощения в ультрафиолетовом спектре самых различных кристаллов этой группы ($\sim 300$ Å) и близость ее к расстоянию между $K_{\beta_1}$- и $K_{\beta_5}$-линиями ($\sim 2$ eV), ни относительно небольшое отличие в их интенсивности, ни, наконец, расщепление второго максимума поглощения, обнаруженное [22] в ультрафиолетовых спектрах некоторых щелочно-галоидных кристаллов (рис. 2).

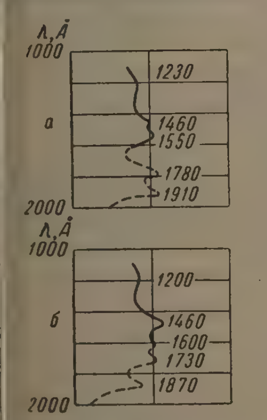



Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры поглощения кристаллов RbBr (*а*) и CsBr (*б*) при комнатной температуре

Отождествляя второй максимум поглощения с границей серии экситона, Мотт тем самым приписывал последней такое же междублетное расстояние, какое наблюдается у первых членов серии ($\sim 0{,}5$ eV). Это противоречит известным фактам, так как в дублетных спектрах расстояние между дублетами обычно резко убывает по мере приближения к границе серии. Если учесть значительную ширину линий в рассматриваемом случае, то расщепление границы серии не должно было бы наблюдаться вовсе. Что же касается положения границы непрерывного поглощения в ультрафиолетовом спектре KCl, то, как это было показано выше, для первой серии воз-

бужденных уровней (рис. 1, *г*) она ($K_1$) действительно находится вблизи второй линии селективного поглощения ($A_2$) на расстоянии ~2 eV от линии $A_1$. Обращает на себя внимание, что, как это следует из экспериментальных данных и схемы рис. 1, *б* и *в*, первые уровни рентгеновского и оптического экситонов в KCl находятся приблизительно на одинаковом расстоянии от заполненной зоны $3p$ $Cl^-$. Аналогичная картина обнаружена также и для спектров поглощения кристаллов KBr и NaF. Это обстоятельство* позволило вычислить длины волн максимумов ультрафиолетового поглощения в кристалле KCl, предполагая, что величина энергетического разрыва между возбужденными уровнями *s*- и *p*-симметрии в кристалле невелика и что они поэтому перекрываются.

Вычисленные таким способом длины волн оказались [1] в удовлетворительном согласии с экспериментальными. Законность сопоставления рентгеновских и оптических спектров кристаллов подтверждается также результатами работы [23].

## Цитированная литература


1. Вайнштейн Э. Е., Нарбутт К. И., Баринский Р. Л., Докл. АН СССР, 82, 701 (1952).
2. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., Докл. АН СССР, 105, 1196 (1955).
3. Баринский Р. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 1381 (1957).
4. Вонсовский С. В., Ирхин Ю. П., Кушниренко А. Н., Туров Е. А., Физ. металлов и металловедение, 3, 386 (1956).
5. Вонсовский С. В., Кушниренко А. Н., Физ. металлов и металловедение, 5, 394 (1957).
6. Талуц Г. Г., Шулятьев С. А., Физ. металлов и металловедение, 5, 550 (1957).
7. Дыкман Н. М., Пекар С. И., Докл. АН СССР, 83, 825 (1952).
8. Москаленко С. А., Оптика и спектроскопия, 5, 147 (1958).
9. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Докл. АН СССР, 111, 564 (1956). Там же список литературы и указания на предыдущие работы авторов.
10. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах.— М., 1950.
11. Жузе В. П., Рывкин С. М., Докл. АН СССР, 76, 241 (1951).
12. Лашкарев В. Е., Федорус Г. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 16, 81 (1952).
13. Tyber W., Sproull R., Phys. Rev., 83, 548 (1951).
14. Arker L., Taft E., Phys. Rev., 79, 964 (1950).
15. Arker L., Taft E., Phys. Rev., 81, 698 (1951).
16. Cauchois J., Mott N., Phil. Mag., 40, 1260 (1949).
17. Trishka J., Phys. Rev., 67, 313 (1945).
18. Parratt L., Jossem E., Phys. Rev., 97, 916 (1955).
19. Parratt L., Jossem E., J. Phys. Chem. Solids, 2, 67 (1957).
20. Muto T., Okuno H., J. Phys. Soc. Japan, 11, 633 (1956).
21. Hippel A., Z. Phys., 101, 680 (1936).
22. Schneider E., O'Bryan H., Phys. Rev., 51, 293 (1937); Hilsch R., Pohl R., Z. Phys., 59, 812 (1930).
23. Нарбутт К. И., Смирнова И. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 21, 136 (1957).


* В общем случае совпадение первых уровней рентгеновского и оптического экситонов может и не иметь места.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Д. БАТСУРЬ, В. И. ИВЕРОНОВА, Г. П. РЕВКЕВИЧ

# К ВОПРОСУ О НАПРЯЖЕНИЯХ III РОДА

Еще в 30-х гг. Н. Н. Давиденков, рассматривая строение пластически деформированного металла, ввел представление о «напряжениях» или искажениях III рода. Молекулярная картина таких искажений базировалась на представлениях Делингера о «зацеплениях». В те же годы появился ряд работ (Марк и Гангстенберг, Бриндли и Спирс и др.), в которых было показано, что на рентгенограмме пластически деформированного металла обнаруживается ослабление интенсивности интерференционных линий по закону

$$I = I_0 e^{-2\alpha \sin^2 \vartheta / \lambda^2}. \qquad (1)$$

Схема, естественно вытекающая из модели зацеплений и поясняющая наличие такого ослабления, основана на аналогии с влиянием теплового движения, а потому получила название «замороженного теплового движения» (напряжения III рода).

К концу 40-х гг. казалось твердо установленным, что пластическая деформация во всех случаях вызывает появление напряжений III рода. Появился ряд работ, в которых величина их, определяемая из отношения интенсивности различных линий рентгенограммы, связывалась с механическими характеристиками металла. Последующая задача, казалось, сводилась лишь к необходимости уточнения количественной связи между упрочнением и величиной напряжений III рода в зависимости от вида и условий деформирования.

Однако позднее появился ряд работ, идущих в разрез с более ранними. Эти работы можно разделить на две группы. К первой группе [1—5] принадлежат работы, в которых вообще отрицается наличие ослабления интенсивности интерференционных линий в пластически деформированном материале. Однако позднее в некоторых работах [6, 7] снова утверждается их существование. К другой группе работ относятся работы, в которых хотя и обнаруживается наличие ослабления интенсивности, но опровергается зависимость между упрочнением и напряжениями III рода или устанавливается более сложный закон ослабления от величины напряжений III рода [8—10].

Поскольку разные авторы работали с различными материалами и выводы их противоречили друг другу, а полный анализ происходящего в результате пластического деформирования изменения интенсивностей всех линий рентгенограммы производился не всегда, нам казалось необходимым еще раз вернуться к этому вопросу. Интенсивность линий рентгенограммы при пластической деформации объекта может изменяться в результате ряда причин, а именно: 1) образования текстуры; 2) фрагментации кристаллов, что приводит к уменьшению коэффициента экстинкции и, следовательно, к усилению первых линий рентгенограммы; 3) возникновения напряжений III рода или искажений в решетке, связанных со смещением атомов из положений равновесия, что приводит к ослаблению интенсивности линий, возрастающему с порядком отражения; наконец, 4) ошибок в упаковке слоев, вызванных деформацией (ошибки деформации).

Плотность дислокаций в пластически деформированном металле боль-

ше, чем в отожженном. Можно представить себе две крайние модели строения пластически деформированного металла.

1. Все дислокации сосредоточены в области границ между блоками. Это приводит к уменьшению размеров когерентных блоков, к увеличению угла мозаичности и, следовательно, к усилению первых линий рентгенограммы.

2. Дислокации хаотически расположены внутри мозаичных блоков. В этом случае в кристалле возникнут смещения атомов из положений равновесия (напряжения III рода).

Так как скольжение имеет кристаллографический характер (вектор Бургерса должен быть направлен по направлению скольжения), можно было предполагать, что средние квадратичные проекции смещений атомов на нормали к плоскости отражения будут различными и ослабление линий, вызванное наличием таких смещений, будет зависеть от индексов отражения. Однако простой расчет показывает, что для кубических кристаллов с большим числом направлений скольжения в большинстве случаев такой зависимости нет.

Можно себе представить две модели: 1) скольжение в данном кристалле прошло по многим плоскостям и направлениям скольжения (этот случай, вероятно, осуществляется при деформации порошка), и 2) в данном кристалле имеется преимущественное направление расположения векторов Бургерса. В первом случае оценка дает ослабление интенсивностей линий рентгенограммы по закону (1), где $\alpha$ не зависит от индексов отражения (так как средние квадратичные смещения усреднены по всем направлениям скольжения). Во втором случае оказывается, что в общем случае множитель ослабления интенсивности уже не может быть записан в виде (1), и ослабление зависит от индексов отражения, хотя, по-прежнему, при отражении от одной и той же плоскости ослабление возрастает с возрастанием порядка отражения. Однако практически при наблюдаемых на опыте ослаблениях интенсивности в пределах ошибок эксперимента заметить это различие, вероятно, нельзя

Основная слагающая смещения атома из положения равновесия совпадает по направлению с вектором Бургерса. Если индексы направления скольжения — $p$, $q$ и $r$, а индексы отражающей плоскости (— $h$, $k$ и $l$), то среднее квадратичное смещение, перпендикулярное плоскости скольжения, пропорционально

$$\frac{\alpha_i}{8\pi^2} = u_H^2 \approx \frac{(ph + qk + rl)^2}{h^2 + k^2 + l^2}. \tag{1'}$$

Если в когерентно рассеивающем блоке имеется набор дислокаций с векторами Бургерса, направленными по всем возможным направлениям скольжения, необходимо усреднить значение смещения по всем этим направлениям:

$$\frac{\alpha}{8\pi^2} = \overline{u_H^2} = C\,\frac{\sum (ph + qk + rl)^2}{P\,(h^2 + k^2 + l^2)}, \tag{2'}$$

где суммирование производится по всем членам, получающимся перестановкой знаков и порядка индексов $p, q$ и $r$. Здесь $P$ — фактор повторяемости направления скольжения, а $C$ — коэффициент пропорциональности, зависящий от величины смещения в центре дислокаций, закона изменения величины смещения при удалении от центра дислокаций и от числа дислокаций. Преобразовывая выражение (2′), получим:

$$\overline{u_H^2} = C \cdot \frac{1}{3}\,(p^2 + q^2 + r^2), \tag{3'}$$

т. е. величина среднего квадратичного смещения не зависит от индексов отражающей плоскости ($h$, $k$ и $l$), и закон (1), справедлив.

При подсчете интенсивности для второй модели (в каждом когерентном блоке содержатся смещения одного направления) надо усреднять не величины средних квадратичных смещений, а интенсивности отражения различных плоскостей, по-разному ориентированных относительно направления скольжения, но давших отражение на одно и то же дебаевское кольцо. В этом случае интенсивность какой-либо линии запи-

ляется в виде

$$I_{hkl} = \frac{I_0}{P'} \sum_i e^{-2\alpha_i \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}},$$

где $\alpha_i$ определяется из соотношения (1′) для данного направления скольжения и различных $h$, $k$ и $l$, получаемых друг из друга перестановкой знаков и индексов; $P'$ — фактор повторяемости отражающей плоскости, а $I_0$ — интенсивность на кольце в образце без статических смещений.

В общем случае изменение интенсивности различно для разных дебаевских колец и возрастает с порядком отражения, однако если считать $2\alpha_i \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ достаточно малым, так что можно пренебречь вторыми степенями разложения, то, очевидно,

$$I_{hkl} = I_0 e^{-2 \frac{\sum \alpha_i}{P'} \cdot \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}},$$

где $\frac{\sum \alpha_i}{P'}$ вычисляется из соотношения (2′), в котором суммирование производится уже по членам, получаемым перестановкой индексов $h$, $k$ и $l$, а $P'$ — фактор повторяемости плоскости $\{hkl\}$. В результате, очевидно, опять получаем в формуле показатель, даваемый выражением (3′), не зависящий от индексов отражения.

Наконец, наличие ошибок деформации может привести к изменению интенсивности, более сложно зависящему от порядка отражения.

В данной работе изучалось влияние пластической деформации и последующего отжига на чистую медь, никель (электролитические) и сплав меди с оловом (4,35 $\%_{ат}$ Sn). Так как основной задачей является установление наличия или отсутствия напряжений III рода, то работа велась на порошках — это позволяет полностью исключить влияние текстуры.

Измерения интенсивности проводились на установке УРС-50И на $K_\alpha$-излучении Cu. Работа велась на монохроматизованном (отражением от кристалла пентаэритрита) излучении. До и после измерения интенсивности каждой линии производились измерения интенсивности рассеяния эталонного образца, чтобы исключить дрейф счетчика и всей схемы и иметь возможность вести сравнение результатов измерений, сделанных в разные дни. Эталоном служил образец из восстановленного вольфрама. Интенсивность измерялась по точкам при работе с широкой щелью путем определения скорости счета. Вводилась поправка на «мертвое» время счетчика, предварительно определяемое для каждого счетчика методом двух источников рентгеновского излучения. Повторяемость результатов измерения при 7—8-кратном измерении каждой линии составляла 2% [11]. Измерялась интенсивность линий с суммой квадратов индексов 3, 4, 8, 11, 12 и 16 для всех образцов. Интенсивность линий (311) и (222) измерялась совместно, так как перекрывание «хвостов» не позволяет измерять их раздельно. Интенсивность линий (331) и (420) не измерялась, так как УРС-50И не захватывает достаточного интервала углов измерения, чтобы правильно провести линию фона на больших углах.

Особое внимание было обращено на измерение линии фона. Фон измерялся в сторону от линий на большом интервале углов (до 10°). Линия фона проводилась путем измерения по точкам интенсивности фона на большом расстоянии от линии до тех пор, пока показания счетчика не становились постоянными. Таким образом, интенсивность «хвостов» присоединялась к интенсивности линий. Измерение интенсивности для порошков меди было произведено для нескольких серий образцов, напиленных разными способами (напиливание от руки, при помощи специального механического приспособления, при комнатной температуре и в жидком азоте). Образцы после напиливания и изготовления хранились в жидком азоте, за исключением некоторой части, специально вылеживавшихся при комнатной температуре длительное время. Порошок никеля был изготовлен размолом в шаровой мельнице. Средний размер опилок после просеивания через сито был около 30 μ.

Основные результаты по измерению интенсивности меди приведены на рис. 1, рассмотрение которого показывает, что в меди в первые моменты отжига интенсивность всех линий (в том числе и (111)) возрастает. Затем интенсивность передних линий медленно падает, и, начиная с отжига при температуре выше 500°, интенсивность всех линий падает. Эта закономерность прослежена нами на нескольких сериях образцов, отличавшихся режимами термообработки. Следует отметить, что возрастание интенсивности линии (111) не всегда можно обнаружить: это зависит от условий изготовления и хранения образца. Возрастание интенсивности линии (200) видно всегда. Для анализа влияния пластической деформации на интенсивность линии строились кривые

$$\ln \frac{I_э}{I_т} = \varphi\left(\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right), \qquad (2)$$

где $I_э$ — интенсивности, измеренные экспериментально, а $I_т$ — теоретически вычисленные по кинематической теории, без учета экстинкции и искажений III рода.

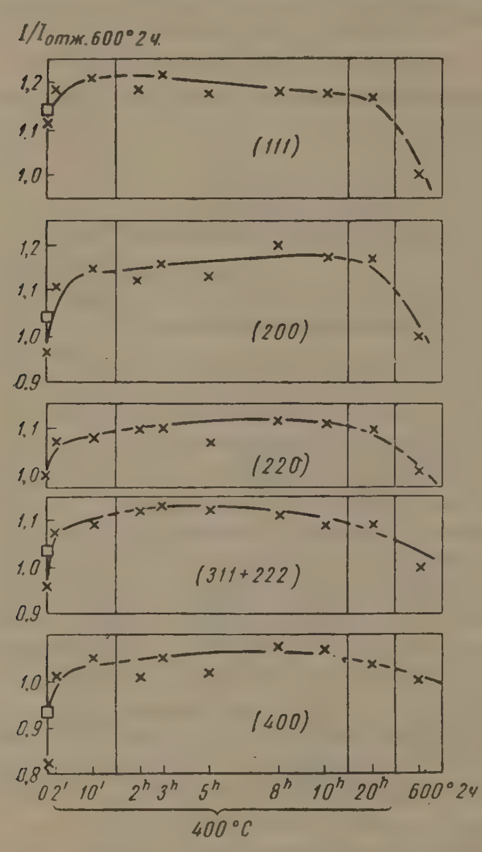



Рис. 1. Зависимость интенсивности линий деформированной меди от температуры и времени отжига. Крестиками отмечены данные для образцов, дебаеграммы которых измерялись непосредственно после напиливания, либо после напиливания и последующего отжига, квадратиками отмечены интенсивности линии дебаеграммы, измеренной через месяц после изготовления образца

Экспериментальные точки, очевидно, должны лежать на теоретических кривых, в которых учитывается наличие экстинкции. При отсутствии напряжений III рода это должны быть кривые, учитывающие первичную или вторичную экстинкцию. Мы использовали для учета экстинкции формулу Экстейна для первичной экстинкции [12]:

$$\frac{I_э}{I_т}\left(\frac{f_э}{f_т}\right)^2 = 1 - g_1 f_т^2 \cdot k_\alpha \qquad (3)$$

и формулу Ланга для вторичной экстинкции [13]:

$$\frac{I_э}{I_т} = \left(\frac{f_э}{f_т}\right)^2 = 1 - g_2 f_т^2 \, \frac{k_\alpha}{\sin 2\vartheta}\,; \qquad (4)$$

наконец, при наличии вторичной экстинкции и искажений III рода можно написать:

$$\left(\frac{f_э}{f_т}\right)^2 = \left(1 - g_2 f_т^2 \, \frac{k_\alpha}{\sin 2\,\vartheta}\right) e^{-2\alpha \sin^2\vartheta/\lambda^2} \, * \qquad (5)$$

* Строго говоря, в формуле (5) в правой части вместо $f_т$ надо написать $f_т \, e^{-\alpha \sin^2\vartheta/\lambda^2}$, однако, учитывая, что на малых углах отражения множитель $e^{-\alpha \sin^2\vartheta/\lambda^2}$ мал, а на больших углах мало $f_т$, этим можно пренебречь.

где $g_1$ — коэффициент первичной экстинкции, $g_2$ — коэффициент вторичной экстинкции, $\vartheta$ — угол Брэгга,

$$k_\alpha = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^4 2\vartheta}{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\vartheta},$$

$\alpha$ — угол отражения кристалла-монохроматора.

При сравнении экспериментальных данных с теоретическими кривыми следует указать на два обстоятельства.

1. Ход экспериментальных кривых (2) существенно зависит от вида $f_т$ (теоретической функции атомного рассеяния). Неправильный выбор $f_т$ может существенно исказить анализ результатов. При построении кривых (2) мы использовали $f_т$-кривые, вычисленные по Хартри для меди и по Бриндли — Спирсу для никеля. Во всех случаях введена дисперсионная поправка [14]. В работе [15] нами показано, что такие $f_т$-кривые наиболее хорошо удовлетворяют эксперименту.

Для сплава выбор теоретической $f$-кривой осложнен, во-первых, тем, что не известно точное значение характеристической температуры сплава, и, во-вторых, возможностью наличия статических смещений, возникающих

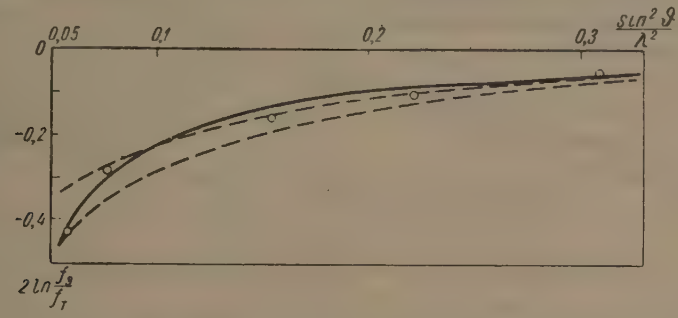



Рис. 2. Зависимость $2\ln\frac{f_э}{f_т}$ от $\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}$ для отожженной меди

в результате образования твердого раствора. Кривая для сплава подбиралась из условия, что в оттожженных при высоких температурах образцах не должно быть напряжений III рода и экспериментальная кривая (2) должна уложиться на одну из теоретических кривых, полученных при учете экстинкции.

2. Экспериментально определяются не абсолютные значения интенсивности, а относительные, так как в любом эталоне может сказаться экстинкция и пересчет к абсолютным значениям становится не точным. Наличие общего множителя в измеренных значениях интенсивности не меняет формы кривых, а приводит лишь к возможности их параллельного переноса вдоль оси ординат. Однако, если кривая для одного какого-либо образца совмещена с какой-либо теоретической кривой, это означает, что положение всех других кривых для всех образцов, измеренных с данным эталоном, уже закреплено. Так как последние линии рентгенограммы вследствие экстинкции сильно не меняются, само совмещение целой группы экспериментальных точек с теоретическими кривыми является практически однозначным, и коэффициент экстинкции может быть определен с точностью до 5—10%.

На рис. 2 приведены данные для меди, отожженной при температуре 300° 4 часа. Сплошная кривая построена по уравнению (4), пунктирные — по уравнению (3). Экспериментальные точки ложатся на сплошную кривую.

В нашей работе [15] детально рассмотрен вопрос о природе экстинкции в отожженных при разной температуре порошковых образцах. При отжиге выше температуры рекристаллизации следует учитывать первичную экс-

тинкцию, а в деформированных или отожженных при низкой температуре образцах основную роль играет вторичная экстинкция. Поэтому в дальнейшем при сравнении экспериментальных данных с теоретическими кривыми для деформированных и слабо отожженных образцов мы используем кривые, построенные по уравнениям (4) и (5), учитывающим вторичную экстинкцию.

На рис. 3 приведены кривые $2\ln\frac{f_э}{f_т} = \Phi\left(\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right)$ для деформированного и отожженного (в течение 2 час при температуре 600°) никеля. Непосредственно полученные для деформированного образца экспериментальные точки изображены зачерненными кружками. Они явно лежат на кривой, описываемой уравнением (5), т. е. на кривой, построенной с учетом наличия напряжения III рода (пунктирная кривая). Если учесть наличие напряжений III рода и ввести соответствующую поправку на экспериментально измеренную интенсивность по формуле (1), то получим точки, изоб-

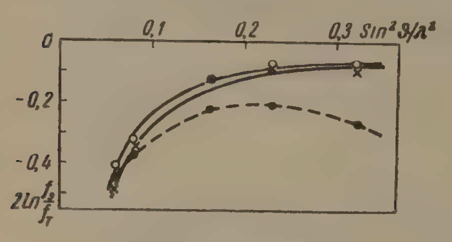



Рис. 3. Зависимость $2\ln\frac{f_э}{f_т}$ от $\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}$ для никеля

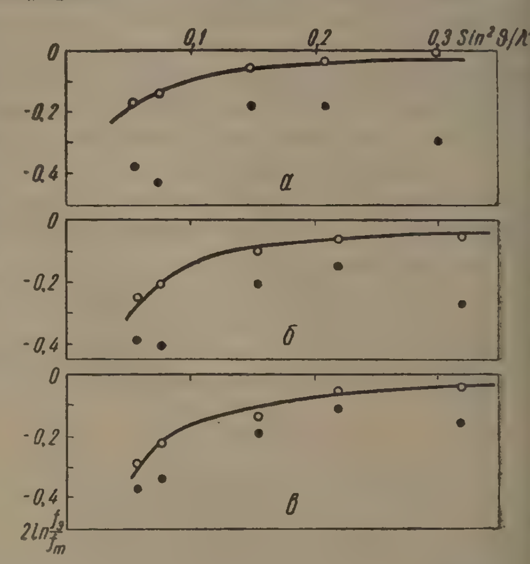



Рис. 4. Зависимость $2\ln\frac{f_э}{f_т}$ от $\frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2}$: *а* — для сплава Cu-Sn и *б* и *в* — меди

раженные белыми кружками. Эти кружки хорошо ложатся на кривую с учетом вторичной экстинкции (сплошная кривая). При этом $\alpha$ в формуле (5) оказывается равным 0,3, т. е. получаем статические смещения порядка 0,1 Å, что сходится с данными Кохановской [16]. Крестиками отмечены экспериментальные точки для отожженного никеля. Они также хорошо ложатся на кривую, построенную по уравнению (4), с несколько другим коэффициентом экстинкции (сплошная кривая).

На рис. 4 приведены аналогичные кривые для отожженного в течение 10 мин при температуре 218° сплава Cu-Sn (кривая *а*) и для двух образцов деформированной меди. На рис. 4, *б* приведены данные для образца, с которого снимались дифрактограммы непосредственно после его изготовления (образец 6, см. табл. 1), а на рис. 4, *в* — для образца, предварительно пролежавшего 1 месяц при комнатной температуре) (образец 2, см. табл. 1). Экспериментальные точки, изображенные черными кружками, явно не укладываются на плавные кривые. При этом обнаруживаются два обстоятельства:

1) интенсивности линий (200) и (400) значительно ослаблены по сравнению с остальными;

2) если попытаться по интенсивности даже более сильных линий определить коэффициент экстинкции, он окажется бóльшим, чем у отожженного образца (общая же интенсивность всех линий меньше).

Очевидно, на интенсивность всех линий, а особенно (200) и (400), влияет еще какая-то причина. Этой причиной, как легко показать, являются деформационные ошибки, появляющиеся в деформированной напилом меди

и сплаве Cu-Sn и сохраняющиеся даже при низких температурах отжига. В никеле деформационные ошибки также появляются, если деформировать его напилом. Это обнаруживается по аномальному ослаблению интенсивности линии (200), замеченному нами в напиленных порошках никеля в отличие от молотых, и уже ранее отмечавшемуся в работе [17].

Если допустить, что ошибок деформации мало, то легко подсчитать изменение интенсивности линий дебаеграммы; ошибка в данном кристалле, давшем на дебаевское кольцо отражение от плоскости (111), может осуществиться в одной из плоскостей семейства {111}.

Кристалл с одной ошибкой в последовательности слоев (111) можно представить себе состоящим из двух частей, сдвинутых друг относительно друга по осям $\bar{X}$ и $Y$ на $-\frac{1}{3}$ и $\frac{1}{3}$, соответственно (оси X, $Y$ — гексагональные оси, совпадающие с направлениями [011] и [101] в кубическом кристалле). Тогда интенсивность рассеяния такого кристалла может быть записана в виде

$$I \approx \overline{F \cdot F^*} = F_0^2 \left[ \frac{\overline{N_1^2}}{N^2} + \frac{\overline{(N-N_1)^2}}{N^2} + \frac{2\overline{N_1 (N-N_1)}}{N^2} \cos \frac{2\pi (H-K)}{3} \right],$$

где $H$ и $K$ — индексы отражающей плоскости в гексагональных осях, $N$ — полное число слоев в кристалле, $N_1$— номер слоя, на котором произошла ошибка *. Черта над членами, содержащими $N_1$, означает необходимость усреднения по положению ошибки, т. е. по значению $N_1$. Производя такое усреднение, получим

$$T = \frac{\overline{F \cdot F^*}}{F_0^2} = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos 2\pi \left( \frac{H-K}{3} \right),$$

откуда для плоскостей с индексами $H - K = 3n$ получим $T = 1$ (ослабления нет), а для плоскостей с $H - K \neq 3n$ получим $T = \frac{1}{2}$. На дебаевское кольцо попадают отражения от плоскостей всей группы индексов $\{hkl\}$. Отсюда легко просчитать поправочный множитель $T_{hkl}$ для дебаевского кольца, выразив индексы $h$, $k$ и $l$ кубической системы через индексы $H$, $K$ и $L$ гексагональной системы координат.

Очевидно, что при этом отражения с разными индексами ослаблены поразному, так отражения от плоскостей (200) и (400) ослаблены сильнее, чем отражения от плоскостей (111), (220) и (311), а отражения первого и второго порядка от одних и тех же плоскостей ослаблены одинаково. Действительно, $T$ для отражения (111) равно 0,62, для (400) и (200) — 0,5, для (202) — 0,75 и для (311 + 222) — 0,72.

Пусть доля кристаллов, содержащих ошибку, будет $a$, тогда интенсивность дебаевского кольца, очевидно, запишется в виде

$$I_{hkl} = I_{0hkl} (1 - a + aT).$$

Численный подсчет показал, что даже при малом содержании ошибок ($a = 0{,}2 \div 0{,}3$) изменение интенсивности весьма заметно. Вместе с тем при таком малом содержании ошибок смещение линий, вычисленное по формулам работы [18], составляет всего несколько минут и на первых линиях не может быть замечено**.

---

* Слоем мы здесь считаем тройную группу слоев, образующих ячейку.

** В работе [19] были также обнаружены деформационные ошибки в меди и в сплаве Cu-Zn по смещению рентгеновских линий. В этой работе показано, что вылеживание в течение 6 час при комнатной температуре приводит к почти полному снятию деформационных ошибок в меди. Сохранение ошибок деформации в нашем случае, даже при вылеживании образца меди в течение 1 месяца, может быть связано с большей чувствительностью нашего метода, но, возможно, и с меньшей чистотой использованной нами меди. Для сплава Cu-Sn результаты аналогичны тем, что получены в работе [19] для сплава $Cu_{90}$ - $Zn_{10}$.

На рис. 4 белые кружки изображают экспериментальные точки, в которых введена поправка на наличие деформационных ошибок. При этом для образца сплава Cu-Sn *a* оказалось равно 0,5, а для меди 0,35 у образца 6 (рис. 4, *б*) и 0,2 у образца 2 (рис. 4, *в*). Мы видим, что после такого исправления экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые, причем значение коэффициента экстинкции согласуется с таковым для меди, отожженной при 400° в течение 10 мин (у отожженного образца $g=6{,}5\cdot10^{-4}$, у деформированных — $6{,}0\cdot10^{-4}$ (рис. 4, *б*) и $6{,}5\cdot10^{-4}$ (рис. 4, *в*)), когда деформационные ошибки уже сняты, а заметного укрупнения блоков еще не произошло. Поправка на деформационные ошибки для образца Cu-Sn также приводит экспериментальные точки на теоретическую кривую для вторичной экстинкции, с коэффициентом, меньшим чем у более высокоотожженного сплава. Ослабление интенсивности за счет напряжений III рода в Cu-Sn мы не обнаружили, а в меди — только в одном деформированном образце. Это хорошо иллюстрируется табл. 1, в которой дана сводка результатов измерения *a*, *g* и *α* для образцов деформированной меди, отличающихся несколько разными способами изготовления. Напряжения III рода обнаружены лишь в одном из этих шести образцов.

Таблица 1

**Значения *a*, *g* и *α* для различных образцов**

| № образца | Способ напиливания | Время вылеживания при +23° | *a* | $g\cdot10^4$ | *α* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Ручной при +23° | — | 0,4 | 2,5 | — |
| 2 | „ +23° | 1 мес. | 0,2 | 6,5 | — |
| 3 | „ +23° | — | 0,5 | 1 | — |
| 4 | „ —183° | — | 0,4 | 3,5 | — |
| 5 | „ —183° | 4 мес. | — | Первичная экстинкция | — |
| 6 | Механический при +23° | — | 0,35 | 6,0 | 0,05 |

Рассмотрение причин, влияющих на интенсивность линий меди, позволяет понять ход изменения их в зависимости от температуры отжига (рис. 1). Начальный подъем интенсивности всех линий, и особенно сильно линий (200) и (400), соответствует снятию деформационных ошибок. Падение интенсивности при температурах отжига выше 400° соответствует резкому возрастанию размеров кристаллов. При этом основную роль начинает играть первичная экстинкция, за счет действия которой ослабляются уже не только передние, но и задние линии рентгенограммы.

Разница в поведении Cu и Ni иллюстрируется табл. 2. В графе 1 приведено отношение интенсивностей линий $\frac{I_{400}}{I_{200}}=\gamma_1$ отожженных образцов, разделенное на такое же отношение интенсивностей деформированных образцов $\gamma_2$. Это — пара линий, на интенсивности которых одинаково сильно сказываются деформационные ошибки, так что их отношение не должно зависеть от числа кристаллов с ошибками *a*. Вместе с тем рассмотрение графы 1 табл. 2 показывает, что это отношение как для Cu, так и для Ni растет с повышением температуры отжига. При этом надо учесть, что при отжиге меняется коэффициент экстинкции *g*; если ввести соответствующую поправку (исправленные на экстинкцию данные приведены в графе 2 табл. 2), то это отношение для Cu в пределах ошибок измерения остается постоянным. В то же время отношение интенсивностей $\beta_1/\beta_2$, где $\beta_1=\left(\frac{I_{400}}{I_{111}}\right)_{\text{отж}}$, $\beta_2\left(\frac{I_{400}}{I_{111}}\right)_{\text{деф}}$, также исправленное на экстинкцию (графа 4) вырастает у Cu в первый этап отжига за счет снятия ошибок деформации. В Ni картина оказывается другой. После введения поправки на экстинкцию обнаруживается параллельное возрастание как отношения $\gamma_1/\gamma_2$, так и $\beta_1/\beta_2$

Таблица 2

**Отношения интенсивностей**

| Образец | $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=\left(\frac{I_{400}}{I_{200}}\right)_{отж}\left(\frac{I_{200}}{I_{400}}\right)_{деф}$ без поправки | исправл. на экст. | $\frac{\beta_1}{\beta_2}=\left(\frac{I_{400}}{I_{111}}\right)_{отж}\left(\frac{I_{111}}{I_{400}}\right)_{деф}$ без поправки | исправл. на экст. |
|---|---|---|---|---|
| **Медь** | | | | |
| Деформированная | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| отожженная при 218°, 5 час | 1,16 | 1,04 | 1,28 | 1,09 |
| „ 300°, 4 „ | 1,16 | 0,98 | 1,44 | 1,10 |
| „ 400°, 4 „ | 1,26 | 1,04 | 1,49 | 1,09 |
| **Никель** | | | | |
| Деформированный | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| отожженный при 400°, 2 час | 1,05 | 1,01 | 1,09 | 1,06 |
| „ 600°, 2 „ | 1,16 | 1,10 | 1,22 | 1,12 |
| „ 800°, 2 „ | 1,25 | 1,09 | 1,26 | 1,12 |

(последнее, как и следует ожидать, несколько больше). Это указывает на присутствие в никеле, в отличие от Cu, напряжений III рода, которые постепенно снимаются при повышении температуры отжига.

Подытоживая полученные результаты, можно сказать следующее. В пластически деформированном никеле есть напряжения III рода. Это соответствует результатам, полученным для никеля в работе [16]. В меди напряжения III рода, вызванные пластической деформацией, могут быть, но могут и не быть обнаружены. Условия деформации напиливанием не являются вполне стабильными; интенсивное напиливание может сопровождаться некоторым повышением температуры. Результат может зависеть также от исходного состояния материала и степени его чистоты. Кроме того, вылеживание образца после напиливания при комнатной температуре приводит к полному снятию напряжений III рода, уменьшению числа деформационных ошибок и заметному возрастанию коэффициента экстинкции. Но во всяком случае, когда напряжения III рода в меди есть, статические смещения, им соответствующие, очень невелики, и влияние их на интенсивность значительно меньше влияния других факторов. Очевидно, напряжения III рода снимаются при низких (даже комнатных) температурах, а может быть, и в процессе самой пластической деформации в материалах с низкой температурой рекристаллизации. В материалах с более высокой температурой рекристаллизации напряжения III рода являются более устойчивыми. Однако в процессе низкотемпературного отжига до собственно рекристаллизации идет изменение коэффициента экстинкции. При этом существенную роль играет вторичная экстинкция. Поэтому идет не только рост когерентных блоков, но и постепенное изменение угла фрагментации между блоками, видимо, за счет процесса полигонизации. Поэтому при измерении интенсивности линий и вычислении из них величин средних статических смещений (если есть напряжения III рода), во избежание ошибок необходимо предварительно вводить поправку на экстинкцию.

## Выводы

В работе дан метод, позволяющий надежно разделить влияние на интенсивность линий рентгенограммы фрагментации блоков и напряжений III рода. Показано наличие деформационных ошибок в порошках меди и

сплава Cu-Sn. Возникновение таких ошибок можно рассматривать как результат двойного скольжения. Возникающая при этом конфигурация не должна вызывать появления статических смещений, а потому не должна обладать упругой энергией. Следовательно, она будет более устойчива, чем конфигурация, созданная обычной дислокацией, и может остаться внутри кристалла при его нагреве, приводящем к уходу дислокаций в грани между блоками, т. е. полигонизации.

Можно предположить, что в большом числе работ, в которых напряжения III рода оценивались по изменению интенсивности линий, по существу измерялось изменение мозаичности, а в некоторых случаях — деформационные ошибки в образцах. Полученные ранее закономерности, связывающие механические характеристики с напряжениями III рода, следует в основном отнести к связи между механическими характеристиками и мозаичностью. Роль напряжений III рода, конечно, нельзя полностью исключить. Несмотря на малое их влияние на интенсивность они, возможно, заметно влияют на механические свойства. Необходимо также учесть, что условия полигонизации в сплошном образце и в порошке могут быть различными. Поэтому вопрос о связи напряжений III рода с изменением механических свойств в большой степени остается открытым, и его надо решать заново.

Трудность, которую при этом придется преодолеть, заключается в том, что механические характеристики получаются для сплошных образцов, а при измерении интенсивности необходимо полностью исключить влияние текстуры, что при работе со сплошными образцами пока не удается. Всякие приближенные методы оценки роли текстуры оказываются неприемлемыми, так как сама величина изменения интенсивностей за счет напряжений III рода невелика и может быть значительно меньше изменения интенсивностей, вызванных наличием текстуры.

## Цитированная литература

1. Averbach A. L., Warren B. E., J. Appl. Phys., 20, 1066 (1949).
2. Wagner G., Kochendörfer A., Ann. Phys., 6, 129 (1949).
3. Michell D., Haig F. D., Phil. Mag., 2, 15 (1957).
4. Смирнов Б. И., Ж. техн. физ., 27, 218 (1957).
5. Hall W. H., Williamson G. K., Proc. Phys. Soc. B, 64, 987 (1951).
6. Ильина В. А., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Пробл. металловед. и физ. металлов, 2, 222 (1951).
7. Кохановская А., Чехосл. физ. ж., 7, 455 (1957).
8. Ильина В. А., Каминский Э. З., Крицкая В. К., Энтин Р. И., Пробл. металловед. и физ. металлов, вып. 3, 178 (1952).
9. Финкель В. М., Физ. металлов и металловедение, 1, 189 (1956).
10. Гальперин Е. Л., Терминасов Ю. С., Кристаллография, 2, 519 (1957).
11. Батсурь Д., Диссертация.— Моск. гос. ун-т, М.
12. Ekstein H., Phys. Rew., 83, 721 (1951).
13. Lang A. R., Proc. Phys. Soc. B, 66, 1003 (1953).
14. Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. — ИЛ, М. 1951.
15. Батсурь Д., Иверонова В. И., Ревкевич Г. П., Кристаллография 4, 2 (1959).
16. Кохановская А., Чехосл. физ. ж., 4, 463 (1954).
17. Ровинский П. М., Ж. эксперим. и теор. физ.,, 8, 963 (1937).
18. Paterson M. S., J. Appl. Phys., 23, 805 (1952).
19. Wagner C. N. G., Acta Met., 5, 8 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Г. М. ВОРОБЬЕВ

# ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ Fe-Si ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

## Анализ факторов, влияющих на интенсивности интерференционных линий при деформации

При исследовании характеристик тонкой структуры сплавов Fe-Si при деформации мы столкнулись с явно экстинкционным эффектом: с увеличением степени деформации интенсивности первых интерференционных линий возрастали сильнее, чем интенсивности последних. Поэтому для количественного определения искажений III рода необходимо было учитывать эффект экстинкции. Как было показано в работах [1—3] интенсивность рассеянных рентгеновых лучей $I$ с учетом эффекта экстинкции можно выразить следующей формулой:

$$I = I_0 A (1 - g f^2), \qquad (1)$$

где $I_0$ — интенсивность монохроматического первичного луча, $A$ — коэффициент интегрального отражения, $f^2$— атомный фактор исследуемого вещества,

$$g = \frac{2N^2 e^4 \lambda^2}{m^2 c^4} D^2, \qquad (2)$$

$N$ — число элементарных ячеек в единице объема, $m$, $e$ — масса и заряд электрона, $\lambda$ — длина волны, $c$ — скорость света, $D$ — средний размер областей когерентного рассеяния рентгеновых лучей.

При наличии искажений III рода формула (1) примет вид:

$$I = I_0 A e^{-2M} (1 - g f_{\text{т}}^2 e^{-2M}), \qquad (3)$$

где $f_{\text{т}} = (f' c_1 + f'' c_2)^2$, $f'$ и $f''$ — функции атомного рассеяния элементов, входящих в двойной сплав, $c_1$— $c_2$— атомные концентрации этих элементов,

$$M = \frac{8\pi^2}{3} \overline{u^2} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2.$$

Величина $\sqrt{\overline{u^2}}$ характеризует искажения III рода. В работе [4] было обнаружено ослабление интерференционных линий после деформации металла, которое выражалось появлением множителя $C$, несколько меньшего единицы, в общей формуле интенсивности рассеянного излучения. Такое ослабление интенсивности Б. М. Ровинский объяснил тем, что после деформации $(1 - C)$ 100 % вещества перестает участвовать в дифракции рентгеновых лучей. Аналогичное ослабление интенсивности наблюдали Вильямсон и Смолман [3]. С учетом этого фактора интенсивности интерференционных линий деформированных металлов можно выразить следующим образом:

$$I = I_0 A C e^{-2M} (1 - g f_{\text{т}}^2 e^{-2M}). \qquad (4)$$

Приравнивая экспериментальные значения интенсивности трех линий к их теоретическим значениям, выраженным формулой (4), можно было

получить систему трех уравнений с тремя неизвестными $\overline{u^2}$, $C$ и $g$ и решить эту систему графически.

Точность расчета искажений III рода по данному методу, как и по другим методам, основанным на сравнении экспериментальных интенсивностей с теоретически рассчитанными, зависит от выбранных значений функций атомного рассеяния рентгеновых лучей. Наиболее точные величины функций атомного рассеяния получаются при расчете по Хартри [5]. Однако такие расчеты проведены только для некоторых элементов; для железа табличные значения функции атомного рассеяния вычислены по методу Томаса — Ферми [6]. Используя недостаточно точные величины функции атомного рассеяния железа, можно было внести систематическую ошибку в результаты измерения. К еще большей систематической ошибке могло привести пренебрежение дисперсионными эффектами. Поправка на дисперсию для железа определялась в ряде работ [7—9], однако ввиду некоторого различия в экспериментальных данных разных авторов эту поправку можно было учесть только приближенно. В наших расчетах дисперсионная поправка принималась равной 2,5 для всех линий. Чтобы проверить не вносится ли при таком выборе поправки на дисперсию систематическая ошибка в результаты измерения искажений III рода, были проанализированы интенсивности линий технически чистого железа, отожженного при температуре 700°. Предполагалось, что после такой термообработки образец технически чистого железа не имеет искажений III рода и на интенсивности линий влияет только эффект первичной экстинкции. Если бы функции атомного рассеяния были взяты правильно, то для отожженного при температуре 700° железа должна была наблюдаться зависимость:

$$\frac{I_э}{I_т} = (1 - g f_т^2).$$

Построив график зависимости отношения $\frac{I_э}{I_т}$ от $f_т^2$, мы могли убедиться в том, что экспериментальные точки не имеют закономерного отклонения от прямой линии, которое было бы в случае неправильного выбора функции $f_т^2$. Отклонение экспериментальных точек от прямой находилось в пределах точности эксперимента. Поэтому можно было считать, что при таком выборе дисперсионной поправки при определении искажений III рода систематическая ошибка не вносится. Найденная величина $\overline{u}^2$ является суммой динамических и статических искажений. Для вычисления статических искажений характеристическая температура сплавов Fe-Si в отожженном и деформированном состоянии принималась равной 430 [10].

## Материалы и методика эксперимента

В качестве материала для исследования были взяты сплавы железа с 1,931; 3,489 и 7,345 $\%_{ат}$ Si и технически чистое железо; на графиках эти сплавы обозначены так: Fe + 1 % Si, Fe + 2 % Si; Fe + 4 % Si; Fe. Химический состав исследованных сплавов приведен в таблице.

**Содержание элементов (в $\%_{вес.}$) в исследованных сплавах**

| Сплав | Si | Cr | Mn | Co | Ni | Mo | W | C | Al | P | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | не более | | | |
| Fe | 0,03 | — | 0,04 | — | 0,12 | — | — | 0,037 | — | 0,02 | 0,02 |
| Fe + 1 % Si | 0,079 | — | 0,03 | — | 0,18 | — | — | 0,037 | — | 0,02 | 0,02 |
| Fe + 2 % Si | 1,79 | — | 0,03 | — | 0,10 | — | — | 0,037 | — | 0,02 | 0,02 |
| Fe + 4 % Si | 3,84 | — | 0,02 | — | 0,15 | — | — | 0,037 | — | 0,02 | 0,02 |

Образцы для деформации подготавливались следующим образом: после выплавки в вакууме сплавы проковывали в прутки сечением 8 × 8 мм, затем отжигали при температуре 1100° в течение 8 час. для равномерного распределения легирующего элемента. После этого от прутков отрезали части длиной 20 мм, которые деформировались сжатием на 30 %, и вновь отжигали 1 час при температуре 700°. В дальнейшем эти образцы подвергались статическому сжатию на различную степень. Для рентгенографического исследования из деформированных образцов брали три цилиндрических образца диаметром 0,6 мм для каждой степени деформации.

Измерение интенсивности и ширины линий производилось на ионизационной установке УРС-50И. После съемки каждого исследуемого образца записывалась линия (110) эталона. В качестве эталона было взято технически чистое железо, отожженное при температуре 700° в течение 1 часа после 30% деформации. Интенсивность линии (110) эталона воспроизводилась с точностью 2,5 %, а ширина — 3%. Интенсивности линий эталона были измерены в монохроматическом излучении при одновременном замере мощности первичного пучка, т. е. для него были найдены коэффициенты интегральных отражений интерференций (110), (200), (211) и (220). Сравнение интенсивности линий исследуемых образцов и эталона, снятых в немонохроматическом излучении, давало возможность определить и для них коэффициенты интегрального отражения. Для всех исследованных образцов производилась запись интерференций (110), (200), (211) и (220) в Fe-излучении. Параллельно с рентгеносъемкой измеряли микротвердость образцов на приборе ПТМЗ. Определение средних размеров блоков и искажений II рода по ширине линии производилось по методике, описанной в работах [11, 12].

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые изменения микротвердости сплавов Fe-Si с увеличением степени деформации. Как видно из этих кривых, микротвердость исследованных сплавов наиболее интенсивно возрастает в начальной стадии деформации — до 25—30%. При 80% деформации увеличение микротвердости оказалось наибольшим для сплава Fe + 4 % Si (150 кг $мм^{-2}$), соответствующее увеличение микротвердости технически чистого железа составило 115 кг $мм^{-2}$.

Изменение средних размеров блоков, измеренных по ширине линий, показано на рис. 2. Средние величины областей когерентного рассеяния рентгеновых лучей, измеренные по эффекту экстинкции, оказались выше, чем вычисленные по ширине линий. Этот факт можно объяснить тем, что в деформированном металле, по-видимому, существует распределение блоков по размерам. Так как на интенсивности линий не сказываются блоки, меньшие $2 \cdot 10^{-5}$ см, то усреднение по интенсивности определяет средний размер лишь части блоков, имеющих величину более $2 \cdot 10^{-5}$ см. Поэтому результаты измерения средних размеров блоков мозаики по эффекту экстинкции, очевидно, достоверны только для отожженных сплавов. На ширину линий оказывают влияние блоки меньше $4—5 \cdot 10^{-5}$ см. Если учесть, что для деформированных сплавов даже измеренные по эффекту экстинкции блоки имеют размеры $5 \cdot 10^{-5}$ см и меньше, то можно считать, что усреднение по ширине линий в этом случае проводится почти по всем блокам. Поэтому средняя величина блоков, измеренная по ширине линий, более правильно отражает реальную картину мозаичного строения деформированных металлов, чем вычисленная по эффекту экстинкции. Из кривых рис. 2 следует, что дробление блоков мозаики происходит интенсивно— до 20—25% деформации и затем прекращается. Искажения III рода с увеличением деформации приближаются к величине 0,1 Å для всех исследованных сплавов. В сплавах в отожженном состоянии величина искажений

III рода возрастает с увеличением концентрации Si. Прирост в величине искажений III рода оказался наибольшим для чистого железа (0,1 Å) и наименьшим для сплава Fe + 4 % Si (0,06 Å).

Кривые изменения искажений II рода испытывают перегиб в районе 25—40% деформации, однако во всем исследованном интервале деформации

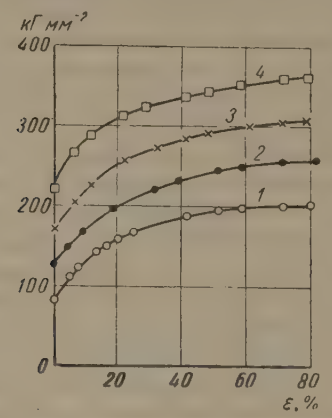



Рис. 1. Изменение микротвердости сплавов Fe-Si в зависимости от степени деформации: *1* — Fe, *2* — Fe + 1% Si, *3* — Fe + 2% Si, *4* — Fe + 4% Si

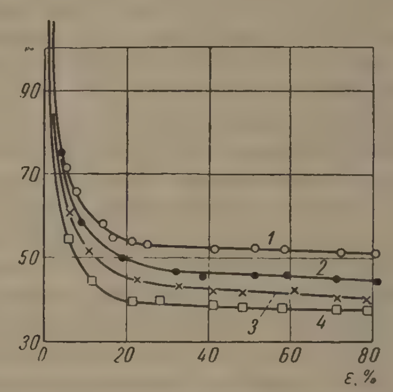



Рис. 2. Изменение средних размеров блоков (mμ) сплавов Fe-Si в зависимости от степени деформации: *1* — Fe, *2* — Fe + 1% Si, *3* — Fe + 2% Si, *4* — Fe + 4% Si

наблюдается рост искажений II рода (рис. 3). Увеличение искажений II рода с деформацией более значительно для сплавов с повышенным содержанием Si.

На рис. 4 показано изменение процента вещества, не участвующего в дифракции рентгеновых лучей. Можно предположить, что области металла, не участвующие в дифракции рентгеновых лучей, располагаются по границам мозаичных блоков. Согласно теории дислокации [13], границы

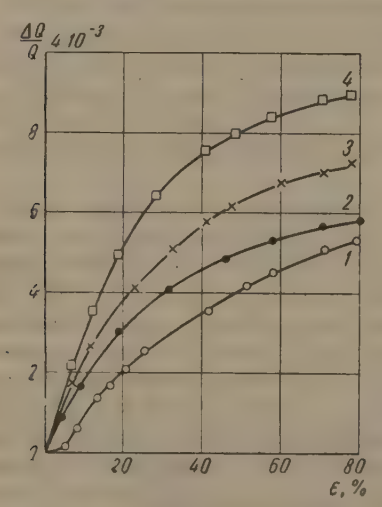



Рис. 3. Изменение искажений II рода $\Delta Q/Q$ сплавов Fe-Si в зависимости от степени деформации: *1* — Fe, *2* — Fe + 1% Si, *3* — Fe + 2% Si, *4* — Fe + 4% Si

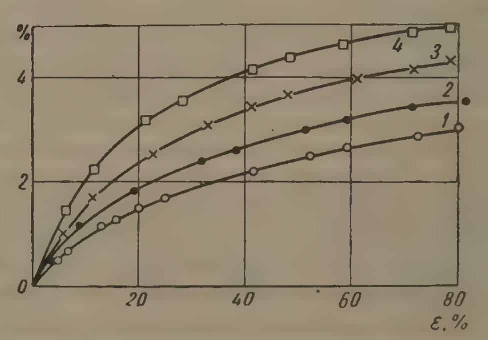



Рис. 4. Изменение процента вещества, не участвующего в дифракции рентгеновых лучей, сплавов Fe-Si в зависимости от степени деформации: *1* — Fe, *2* — Fe + 1% Si, *3* — Fe + 2% Si, *4* — Fe + 4% Si

зерен и блоков имеют дислокационное строение; искажения кристаллической решетки в этих областях могут быть настолько значительными, что они не принимают участия в дифракции рентгеновых лучей. Из сравнения кривых рис. 4 и 2 можно сделать вывод, что увеличение процента вещества

не участвующего в дифракции рентгеновых лучей при деформации до 25%, обусловлено дроблением блоков и образованием границы раздела большой протяженности. При деформации свыше 25 % подъем кривых на рис. 4 может быть объяснен увеличением толщины границ блоков, так как размер блоков с повышением деформации не изменяется (рис. 2). Увеличение толщины границ блоков, согласно теории дислокации [13], может явиться существенным фактором упрочнения, так как оно препятствует переходу сдвига от одного блока к другому.

**Днепропетровский гос. университет**

**Цитированная литература**

1. Zachariasen W. H., Theory *X*-ray, Diffraction in Crystals.—Wiley, New York, 1945.
2. Extein H., Phys. Rev., 83, 721 (1951).
3. Williamson G. K., Smalman R. E., Proc. Phys. Soc. B, 68, 577 (1955).
4. Ровинский Б. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 963 (1937).
5. Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей. — ИЛ, М., 1950.
6. Справочник по рентгеноструктурному анализу. Под ред. А. И. Китайгородского, стр. 137—138. — М.—Л., 1940.
7. Bradley A. J., Rodgers J. W., Proc. Roy. Soc. A., **144**, 340 (1934).
8. Wyckoff R. W. B., Phys. Rev., 36, 1116 (1930).
9. Schäfer K., Z. Phys., 86, 738 (1933).
10. Голубков В. М., Ильина В. А., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Перкас М. Д., Проблемы металловедения и физики металлов, вып. V, стр. 433. — Металлургиздат, 1958.
11. Лысак Л. И., Вопросы физики металлов и металловедения. Изд. АН УССР, *5*, 45 (1954); *6*, 40 (1955).
12. Воробьев Г. М., Научн. зап. Днепропетр. гос. ун-та, 72, 98 (1957).
13. Котрелл А. Х., Дислокация и пластическое течение в кристаллах.— Металлургиздат, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

П. Н. АРОНОВА и В. И. СТАРЦЕВ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ АТОМОВ В ПОЛОСЕ СКОЛЬЖЕНИЯ КАМЕННОЙ СОЛИ

Курдюмов и его сотрудники в своих работах [1—3] развили метод определения статических смещений атомов при деформации металлов и при образовании твердого раствора. Исследования, проведенные на различных металлах, показали, что при холодной обработке металлов температура Дебая не меняется. Так как опыты проводились на поликристаллах, где пучок рентгеновых лучей освещает одновременно много полос скольжения, то характеристическую температуру и средние статические смещения этим методом, очевидно, выявить было нельзя.

Для исследования нами была выбрана каменная соль. В ней можно выделить отдельную полосу скольжения и провести исследования кристаллической решетки. Как показали Бриллиантов и Обреимов [4], при деформации сжатием кристалла каменной соли, имеющего форму невысокого параллелепипеда, в нем образуется небольшое число полос скольжения, хорошо видимых в поляризационном микроскопе. В работе [5] было показано, что полосы в действительности представляют границу раздела между двумя различно ориентированными блоками кристалла. Изучение структуры этой границы методом Лауэ [6] показало, что она представляет собой область испорченной решетки с ориентацией, промежуточной между ориентациями примыкающих к ней соседних областей. Эта граница интенсивно рассеивает рентгеновы лучи, что указывает на ее заметную толщину.

Для определения дебаевской температуры недеформированный кристалл каменной соли отжигался при температуре 600° в течение 4 час, затем мокрой ниткой выпиливался столбик, параллельный ребру куба с размерами в основании $0{,}8 \times 0{,}8$ мм$^2$. От приготовленного таким образом образца получались рентгенограммы вращения — одна при комнатной температуре и вторая при температуре жидкого кислорода. Для получения рентгенограмм при температуре жидкого кислорода была использована камера, в которой образец каменной соли непрерывно омывался потоком жидкого кислорода, что обеспечивало постоянную температуру образца, соответствующую температуре жидкого кислорода. Рентгенографирование производилось в медном излучении на острофокусной трубке с никелевым фильтром. Полученные рентгенограммы фотометрировались и определялась интегральная интенсивность рефлексов (200), (400) и (600). Так как интенсивность рассеянных рентгеновых лучей распределена в рефлексе неравномерно, то измерялась интегральная интенсивность рефлекса, для чего фотометрировалась площадь всего пятна на рентгенограмме.

Определив интегральную интенсивность рефлексов деформированных и недеформированных образцов при двух температурах, можно найти характеристическую температуру как тех, так и других образцов.

Полученные значения температуры Дебая для недеформированных образцов приведены ниже:

| № образца | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_Д$, °K | 260 | 270 | 280 | 290 | 280 | 270 | 280 |

Дебаевская температура каменной соли, определенная нами рентгеновским методом, дает хорошее совпадение с данными (281° К), полученными другими методами.

Для определения дебаевской температуры в полосе скольжения кристалл каменной соли выкалывался в форме невысокого параллелепипеда с примерными размерами 10 × 10 × 6 мм³ и подвергался деформации сжатия. Приложенная нагрузка равнялась 400—500 г мм⁻². Из деформи-



Рис. 1. Вид полосы скольжения в поляризационном микроскопе

рованного кристалла выпиливался столбик с полосой скольжения, как и в случае недеформированного образца. На рис. 1 приведена типичная фотография в поляризационном микроскопе деформированного кристалла каменной соли с полосой скольжения. Черная линия представляет полосу скольжения, или же, точнее, границу между двумя различно ориентированными блоками. Светлая область возле полосы скольжения представляет место, где сосредоточены остаточные напряжения. Ось столбика, вокруг которой производилось вращение при рентгенографировании (направление ребра куба), перпендикулярна плоскости рисунка.

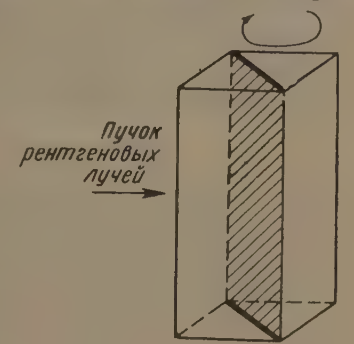



Рис. 2. Схема рентгенографирования образцов

На рис. 2 изображена схема образца с полосой скольжения, от которого получали рентгенограмму. Фактически мы не имеем возможности получить рентгенограмму только от полосы скольжения. В рассеянии рентгеновых лучей принимал участие также объем кристалла, непосредственно примыкающий к полосе скольжения. Для того чтобы уменьшилось влияние этого объема, образец выпиливали так, чтобы в него попадала только область с большими внутренними напряжениями (светлая область на рис. 1), где заведомо имеется нарушенная кристаллическая решетка. Дебаевская температура определяется тем же методом, что и в случае недеформированного образца. Приводим значения дебаевской температуры в полосе скольжения:

| № образца | 2а | 3а | 8 | 9 | 11 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_Д$, °K | 150 | 170 | 155 | 150 | 165 | 170 |

Полученные данные говорят о резком уменьшении температуры Дебая в полосе скольжения по сравнению с недеформированным кристаллом. Это указывает на уменьшение сил связи между атомами кристаллической решетки в месте полосы скольжения.

Зная характеристическую температуру каменной соли, можно определить величину среднеквадратичных смещений атомов от идеальных по-

ложений равновесия по формуле:

$$\overline{u}_{\text{д}}^{2} = \frac{1}{4\pi^2 mk\theta}\left[\frac{\varphi(\theta/T)}{\theta/T} + \frac{1}{4}\right],$$

где $\overline{u}_{\text{д}}^{2}$ — среднеквадратичные смещения атомов от положений равновесия, $\Phi(\theta/T)$ — функция Дебая. Приводим $\overline{u}_{\text{д}}^{2}$, рассчитанные по данной форме для недеформированных образцов:

| № образца | 1 | 2 | 3,6,7 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| $\sqrt{\overline{u}_{\text{д}}^{2}}$, Å | 0,195 | 0,184 | 0,181 | 0,178 |

и $\overline{u}_{\text{д}}^{2}$ для деформированных образцов —

| № образца | 2а,23,8,9 | 15,16,17 | 3а,14 |
|---|---|---|---|
| $\sqrt{\overline{u}_{\text{д}}^{2}}$, Å | 0,31 | 0,29 | 0,27 |

Статические искажения определялись по методу, описанному в [2], по формуле:

$$\alpha' / \alpha'' = e^{-2(M_1' - M_2' - M_1'' + M_2'')} \cdot \varphi_1 / \varphi_2,$$

где $\alpha' = \frac{I'_{h_1k_1l_1}}{I'_{h_2k_2l_2}}$ — отношение интенсивностей различных порядков отражения для недеформированного кристалла, $\alpha'' = \frac{I''_{h_1k_1l_1}}{I''_{h_2k_2l_2}}$ — то же для деформированного кристалла, $M_1'$ и $M_2'$ — величины, характеризующие тепловой множитель для разных порядков отражения для недеформированного образца, $M_1''$ и $M_2''$ — то же для деформированного образца, $\varphi_1$ и $\varphi_2$ — множители, учитывающие изменения интенсивности различных порядков отражения только вследствие деформации.

Известно, что величина $\varphi$ аналогична тепловому множителю и может быть записана в виде

$$\varphi = e^{-8\pi \overline{u}_{c}^{2} \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}},$$

где $\overline{u}_c$ — среднее статическое смещение атомов. Так как все остальные величины известны, то $\overline{u}_c$ может быть определено из приведенных формул. Измеренные значения статических смещений атомов в полосе скольжения приведены ниже

| № образца | 2а | 3 | 8 | 9 | 11 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\overline{u}_c$, Å | 0,15 | 0,18 | 0,21 | 0,19 | 0,17 | 0,18 |

Эти значения примерно соответствуют величине динамических смещений атомов недеформированного кристалла каменной соли при комнатных температурах. Суммарные статические и динамические смещения атомов в полосе скольжения при комнатной температуре примерно в три раза больше смещений атомов в недеформированном кристалле при той же температуре.

Для выяснения вопроса о том, как распределяется пластическая деформация — локализована ли она в полосе скольжения, или же в ней участвуют атомы всего объема кристалла — было проведено исследование кристаллов, отпиленных рядом с полосой скольжения; затем выпиливались образцы, соседние с отпиленными и т. д., до тех пор, пока на отдельные столбики не распиливался весь кристалл. Все эти столбики исследовались описанным методом. Оказалось, что характеристическая температура всех исследованных образцов выше, чем в полосе скольжения, но она остается

постоянной во всех образцах, не несущих полосу скольжения. Статические смещения в этих образцах меньше, чем в полосе скольжения.

Приводим значения дебаевской температуры и статических смещений, полученных от образцов, отпиленных рядом с полосой скольжения:

| № образца | 3 | 9 | 15 | 17 | 23 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T_Д$, °K | 210 | 190 | 200 | 200 | 200 |
| $\overline{u}_c$, Å | 0,06 | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,11 |

Эти данные указывают, что пластическая деформация локализована не только в полосе скольжения, но в ней принимают участие и атомы, находящиеся на очень больших расстояниях от полосы скольжения. Но наибольшие искажения все же находятся в полосе скольжения, где сосредоточена главная часть пластической деформации, которая приводит к ослаблению сил связи между отдельными атомами решетки.

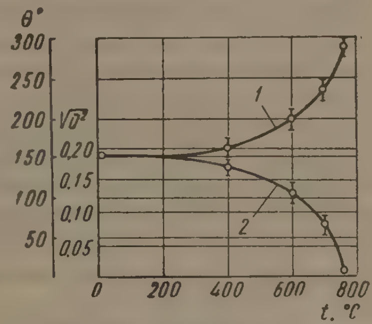



Рис. 3. Зависимость изменения температуры Дебая (*1*) и средних статических смещений (*2*) от температуры отжига. Разброс дан по всем исследованным образцам

Такое состояние является неустойчивым и может быть восстановлено при отжиге. Чтобы проследить, как происходит восстановление кристаллической решетки в промежуточной области с температурой, указанные образцы подвергались отжигу при температурах 400, 600, 700 и 760° С. Время отжига каждый раз было 4 часа. Каждый образец проходил все стадии отжига. Уже после отжига при 400° С в поляризационном микроскопе полосы скольжения размывались и светлая область, окружающая полосу скольжения, заметно слабее просветляла поле зрения. Рентгеновская картина претерпевает меньшее изменение. Дебаевская температура за исключением нескольких образцов, не меняется или меняется очень мало. То же самое имеет место для статических смещений.

**Температура Дебая и статические смещения при различных температурах отжига**

| № образцов | Измеряемая величина | Температура отжига, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 400 | 600 | 700 | 760 |
| 2X | θ, °K | 150 | 157 | 240 | 275 | |
| | $\sqrt{\overline{u^2}}$, Å | 0,15 | 0,14 | 0,10 | 0,06 | |
| 11 | θ, °K | 163 | 170 | 240 | 175 | |
| | $\sqrt{\overline{u^2}}$, Å | 0,17 | 0,19 | 0,10 | 0,05 | |
| 3 | θ, °K | 170 | 170 | 285 | 240 | 290 |
| | $\sqrt{\overline{u^2}}$, Å | 0,18 | 0,18 | 0,10 | 0,07 | 0,01 |
| 9 | θ, °K | 150 | 200 | 290 | 285 | |
| | $\sqrt{\overline{u^2}}$, Å | 0,19 | 0,13 | 0,08 | 0,05 | |
| 33 | θ, °K | 160 | 205 | 280 | 290 | |
| | $\sqrt{\overline{u^2}}$, Å | 0,19 | 0,13 | 0,11 | 0,07 | |
| 1 | θ, °K | 155 | 160 | 200 | 285 | 290 |
| | $\sqrt{\overline{u^2}}$, Å | 0,19 | 0,17 | 0,18 | 0,08 | 0,01 |

При температуре 600° С полоса скольжения при наблюдении в поляризационный микроскоп во всех образцах исчезла. Произошло также увеличение дебаевской температуры и уменьшение статических смещений.

Однако ни та, ни другая величины не достигают значений, соответствующих недеформированному кристаллу (в особенности это относится к статическим смещениям). Это указывает на то, что хотя упругие напряжения при этом отжиге сняты, кристаллическая решетка еще не восстановлена и имеет искажения. После отжига при температуре 700° С дебаевская температура у большинства образцов приближается к своему нормальному значению, но статические смещения еще нигде не равны нулю. Решетка еще полностью не восстановлена. И только при температуре отжига 760° С идет полное восстановление решетки, статические смещения практически становятся равными нулю и дебаевская температура во всех образцах принимает значения, соответствующие недеформированному кристаллу. В таблице приведены значения дебаевской температуры и статических смещений при различных температурах отжига.

Зависимость изменения дебаевской температуры и средних статических смещений от температуры отжига дана на рис. 3.

Из рассмотрения кривых видно, что изменения дебаевской температуры и статических смещений атомов происходят параллельно. Эта зависимость является характерной для всех образцов.

Кроме этих исследований, проводилось также изучение изменения интенсивности фона между двумя Лауэ-пятнами, полученными от двух соседних блоков, у образца с полосой скольжения и того же образца, но отожженного при температуре 760°. После отжига вуаль между пятнами совершенно исчезла. Это еще раз подтверждает восстановление решетки при отжиге.

Харьковский филиал
Института химических реактивов

**Цитированная литература**

1. Курдюмов Г. В., Ж. техн. физ., 24, 1254 (1954).
2. Ильина В. А., Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Проблемы металловедения и физики металлов, II, стр. 222.— Металлургиздат, 1951.
3. Курдюмов Г. В., Ильина В. А., Крицкая В. К., Лысак Л. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 17, *3* (1953).
4. Бриллиантов Н. А., Обреимов Н. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 978 (1937).
5. Старцев В. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 592 (1939).
6. Старцев В. И., Докл. АН СССР, 30, 123 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. М. ФИНКЕЛЬ

# О ВОЗМОЖНОСТИ ИСКЛЮЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ТЕКСТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РЕНТГЕНОВСКИХ ИНТЕРФЕРЕНЦИЙ

Важной рентгенографической характеристикой состояния пластически деформированного металла является интенсивность его рентгеновских интерференций. Последняя определяется рядом факторов, в том числе искажениями кристаллической решетки, первичной и вторичной экстинкцией и текстурой. Эти явления приводят к довольно сложному изменению интенсивности [1—4], из которого объективно не могут быть определены интересующие нас искажения III рода. Первичная и вторичная экстинкции могут быть в той или иной степени устранены при исследованиях на обратных углах в жестком излучении, они могут быть также рассчитаны или по меньшей мере оценены. Однако текстура, которая определяется видом деформаций, не поддается даже приближенному учету и лишь в редчайших случаях ее эффект может быть исключен.

В подавляющем большинстве работ, посвященных искажениям III рода и проведенных на монолитных деформированных образцах, текстура, по-видимому, не была полностью исключена. Безупречны в этом отношении лишь исследования порошков металлов.

Основное влияние текстуры связано с установлением определенной ориентации плоскостей, выгодной или невыгодной для отражения [5, 6]. Кроме того, текстура, представляющая в известном смысле одно- или двумерную идеализацию структуры, ведет к возрастанию экстинкции.

Для исключения основного влияния текстуры может быть предложен метод, заключающийся в выведении всех (или большинства) плоскостей с данными индексами в отражающее положение и регистрации интенсивности отражения от всех плоскостей каким-либо интегрирующим приспособлением — пленкой или счетчиком. Задача сводится к вращению сферы $H_{(hkl)}$ таким образом, чтобы она каждой своей точкой пересекла сферу отражения. Другими словами, необходимо привести в совпадение нормаль к каждой из плоскостей $(hkl)$ с одной из образующих отражающего конуса. Интегральная интенсивность отражения всех плоскостей и будет характеристикой, не зависящей от текстуры. При этом влияние текстуры через экстинкцию не подавляется и должно быть устранено подбором излучения.

Подобного рода метод был впервые предложен Васильевым для изучения аксиальной текстуры [7]*.

Очевидно, в общем случае произвольной текстуры задача выведения всех плоскостей в отражающее положение не может быть решена вращением вокруг какой бы то ни было одной оси. Именно поэтому обычные методы исследования искажений III рода по соотношению интенсивностей различных интерференционных линий, по соотношению интенсивности линии и фона или, наконец, по абсолютной интенсивности одной линии при вращении образца около одной оси, оказываются неточными, а порой и грубо

---

* Метод Д. М. Васильева основан на предположении о постоянстве количества обратных векторов в меридиональной плоскости $H$-сферы. Предлагаемый нами метод свободен от каких бы то ни было предположений, касающихся механизма деформации.

ошибочными. Использованные в ряде работ по фрактометрическому исследованию текстур [8—11] схемы не вполне удобны для изучения искажений III рода из-за малости угла брэгговского отражения $\theta$ и связанной с этими возможности проявления экстинкции.

Для изучения искажений III рода необходима обратная съемка от шлифа как наиболее удобного и практически важного объекта исследования. Предлагаемая схема такой съемки изображена на рис. 1, *г*. Шлиф, вращаясь вокруг нормали к своей поверхности, поворачивается одновременно вокруг оси, перпендикулярной чертежу в точке $O$. Эти два вращения позволяют прозондировать почти всю полюсную фигуру. Вращение вокруг нормали к плоскости шлифа при постоянном угле наклона шлифа прощупывает плотность точек на одном (определенного радиуса) круге стереографической проекции. Наклон шлифа, меняя радиус окружности, позволяет исследовать плотность точек на всей проекции. Стереографическая проекция плоскостей, анализируемых при такой съемке, будет иметь вид спирали.

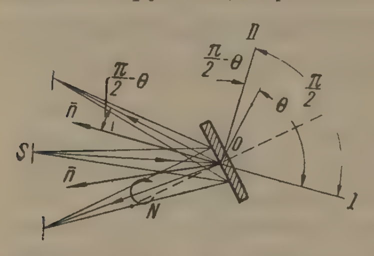



Рис. 1. Схемы рентгенографирования шлифа для подавления влияния текстуры: $S$ — источник излучения, $N$ — нормаль к поверхности шлифа, $\theta$ — брэгговский угол

Для того чтобы наложить нормали всех плоскостей с данными $(hkl)$ на верхнюю (в плоскости чертежа — рис. 1) образующую конуса отражающих нормалей $\mathfrak{n}$, необходимо шлиф наклонить на $\pi/2$ от положения $I$ (плоскость шлифа перпендикулярна $\mathfrak{n}$) до положения $II$ ($\mathfrak{n}$ лежит в плоскости шлифа). При последнем положении, очевидно, отражения не будет. Крайним является положение, когда отраженный луч лежит в плоскости шлифа. Итак, угол поворота шлифа составляет

$$\pi / 2 - (\pi / 2 - \theta) = \theta .$$

Плоскости $(hkl)$, нормали к которым лежат в интервале углов $(\pi/2 - \theta)$, не отражают. На полюсной фигуре окажутся незаполненными периферийные области величиной $(\pi/2 - \theta)$. При такой схеме вращения нижнее отражение не представляет значительного интереса, так как в образовании его участвует меньшее количество плоскостей.

Основная экспериментальная сложность метода заключается, во-первых, в том, что по мере наклона шлифа к пучку меняется поглощение и, во-вторых, в связи с наклоном и возрастанием поверхности облучения ухудшается фокусировка.

Наиболее простым методом сохранения фокусировки является уменьшение сечения падающего пучка лучей по мере наклона шлифа при постоянном $I_0$*. Для этого прямоугольная щель связывается жестко со шлифом. С ростом наклона шлифа наклоняется и щель, эффективное сечение ее падает. Если угол наклона шлифа равен углу наклона щели, то для прямоугольной щели

$$S_{эфф} = S_0\left(\cos\alpha - \frac{d}{b_0}\sin\alpha\right), \tag{2}$$

где $S_0$ — сечение щели, $S_{эфф}$ — эффективное сечение щели при наклоне, $b_0$ — размер щели, $d$ — толщина стенок щели, $\alpha$ — угол ее наклона.

Очень важно, чтобы плоскости $(hkl)$, отражающие при различных положениях шлифа, находились в идентичных состояниях. Различие в поглощении может быть скорректировано подбором продолжительности экспозиции для различно расположенных плоскостей. Потребуем эквивалентность условий отражения для различно ориентированных в шлифе плоско

* $I_0$, вообще говоря, зависит от сечения щели; это обстоятельство может быть дополнительно учтено.

стей с данными $(hkl)$:

$$I_0 \frac{1}{\omega} S_0 \left(\cos\alpha - \frac{d}{b_0} \sin\alpha\right) \frac{\cos\beta}{\mu(\cos\beta + \cos\alpha)} = \text{const}, \tag{3}$$

где $\omega$ — угловая скорость наклона шлифа, определяющая продолжительность экспозиции для различных плоскостей. Отсюда находим закон изменения $\omega$ с углом поворота шлифа, а следовательно, и форму эксцентрика, который через рычаг приведет во вращение шлиф.

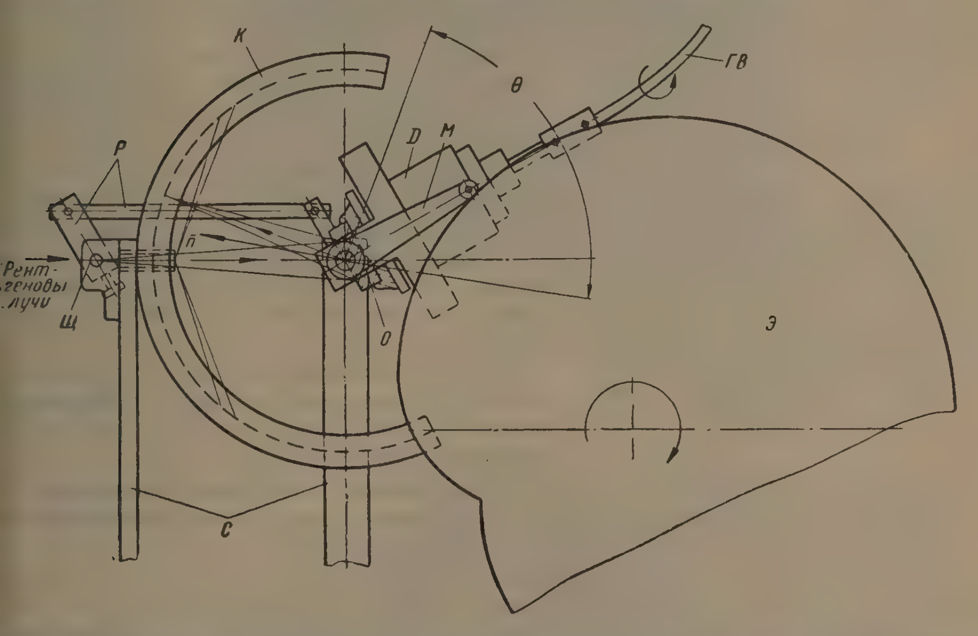



Рис. 2. Рентгеновская камера: *О* — образец, *Д* — обойма для образца, *ГВ* — гибкий валик, *Э* — эксцентрик, *М* и *Р* — рычаги, *Щ* — щель, *К* — кассета

На основании вышеизложенного нами по схеме рис. 1 построена рентгеновская камера обратной съемки (рис. 2). Образец *О* помещается в обойму *Д* и приводится во вращение со скоростью 1080 оборотов в минуту мотором через гибкий валик *ГВ*. Обойма с движущимся образцом вращается фигурным эксцентриком *Э* посредством рычага *М*, совершая в среднем три колебания в минуту. Обойма жестко связана рычагами *Р* с щелью *Щ*, закрепленной на валу. Поворот обоймы вызывает такой же поворот щели. Пленка помещается в кассету *К*. На коллиматор наклеивается тонкая железная фольга (0,01 мм). Отражение (110) ее на пленке служит эталоном.

В связи с условием (3) угловая скорость вращения обоймы оказывается различной при различных углах поворота: наибольшей при перпендикулярном n, положении шлифа, и наименьшей, когда отраженный луч лежит в плоскости шлифа. Это ведет к тому, что шаг спирали на полюсной фигуре различен: в центре он максимален, на периферии — минимален.

Для того чтобы отражали все плоскости с данными $(hkl)$, необходимо, чтобы угловая ширина нити спирали $\delta$ была равна или больше шага спирали $h$. Это ведет к отражению данной плоскости не один, а $\delta/h$ раз; поэтому различные плоскости при $\delta > h$ отражают разное количество раз. Целесообразно, для полного нивелирования условий отражения различно ориентированных плоскостей, сделать постоянным шаг $h$. В этом случае любая плоскость будет отражать один раз. Реализовано это было путем изменения угловой скорости вращения образца вокруг нормали пропорционально угловой скорости наклона образца. Камера позволяет полу-

чить с отожженных образцов достаточно хорошо сфокусированные линии с разделенным дублетом (рис. 3).

Для того чтобы оценить предельные возможности метода и камеры, из растянутого на 50% образца Ст. 3 были вырезаны два смежных участка: поверхность одного из них — поперечное диаметральное сечение образца, поверхность второго — продольное сечение. Таким образом, анализировались плоскость текстуры и плоскость, перпендикулярная оси текстуры. Рентгенографирование с двумя вращениями образца в случае различного шага на полюсной фигуре показало, что интенсивности линии (211) для продольного и поперечного образцов отличалась на 9 %. В случае постоянного шага отличие интенсивностей составляло только 5 %, что лежит в пределах ошибок при фотометрировании. В то же время при обычной съемке с вращением образца только вокруг одной оси, перпендикулярной к поверхности, интенсивности различались на 100 %.

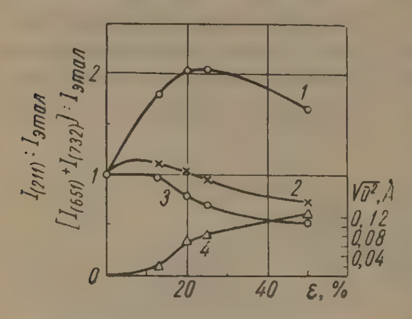



Рис. 4. Зависимости интенсивности интерференционной линии (211) при участии текстуры (*1*) и с исключением влияния текстуры (*2*), а также суммы интенсивностей линий (651) и (732) Mo (текстура исключена) (*3*) и средних квадратичных отклонений атомов от положения равновесия (*4*) от степени деформации

Камера применена нами для исследования интенсивности отражения деформированной Ст.3. Стандартный образец растягивался до разрыва.

Из различных областей вырезались образцы со степенями деформации 0, 13, 20, 25 и 50%. Поверхностью исследования служило продольное диаметральное сечение.

В случае съемки с одним вращением образца, т. е. с участием текстуры (рис. 4, кривая *1*), интенсивность возрастает примерно вдвое — до 20—25 % деформации, после чего уменьшается вплоть до 50 % деформации. В случае двух вращений, т. е. в условиях практически полного исключения текстуры, интенсивность линии (211) возрастает до 10 % деформации на 15 %, а затем плавно спадает (кривая *2*). Полученные результаты свидетельствуют о том, что возрастание интенсивности в первом случае связано и с текстурой, и с экстинкцией. Преобладающим при этом является влияние текстуры.

Для образцов, примерная преимущественная ориентировка в которых известна, выбором поверхности исследования можно добиться вовлечения 95—100 % плоскостей с данными (*hkl*) в процесс отражения и тем самым полностью исключить влияние текстуры. Если одной поверхности все же оказывается недостаточно, то можно исследовать две-три взаимно наклоненных и близко расположенных поверхности.

Сибирский металлургический институт

### Цитированная литература


1. Сандлер Н. И., Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов.— Машгиз, Л., 1955.
2. Тэхт В. П., Черникова Н. Е., Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов.—Машгиз, Л., 1955.
3. Финкель В. М., Физ. металлов и металловедение, **2**, *1*, 189 (1956).
4. Смирнов Б. И., Ж. техн. физ., **27**, 217 (1957).
5. Палатник Л. С., Ж. техн. физ., **6**, 1624 (1936).
6. Палатник Л. С., Ж. техн. физ., **7**, 2109 (1937).
7. Васильев Д. М., Ж. техн. физ., *3* (1956).
8. Schulz V. G., J. Appl. Phys., **20**, 1030 (1949).
9. Hessner F., Z. Metallkunde, **47**, *9*, 646 (1956).
10. Neff H., Z. Metallkunde, **47**, *9*, 646 (1956).
11. Bunk W., Kücke K., Masing G., Z. Metallkunde, **45**, *5*, 269 (1954).

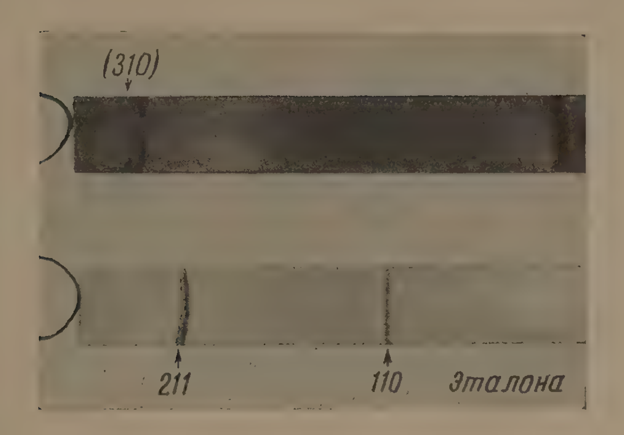



Рис. 3. Рентгенограммы линий (211) и (310)

*К докл. М. Я. Фукса и Л. Я. Гольдштейна*




Рис. 3. Рентгенограмма образца, деформированного в течение 137 час при 450°, $\varepsilon=6\%$

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. Э. ЗАСИМЧУК, Г. В. КУРДЮМОВ и Л. Н. ЛАРИКОВ

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КИНЕТИКУ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

В настоящей работе изучалось влияние некоторых легирующих элементов на кинетику рекристаллизации деформированных сплавов на никелевой основе. Химический состав исследованных сплавов приведен в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав исследованных сплавов**

| № сплава | Атомные % | | | | | | | Весовые % | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Al | Ti | Cr | Mo | Nb | Ta | Ni | Al | Ti | Cr | Mo | Nb | Ta | C |
| 1 | — | — | — | — | — | — | 99,99 | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 1,19 | — | — | — | — | — | Остальное | 0,55 | — | — | — | — | — | 0,015 |
| 3 | — | 0,93 | — | — | — | — | То же | — | 0,76 | — | — | — | — | 0,018 |
| 4 | — | — | 1,00 | — | — | — | » » | — | — | 0,81 | — | — | — | 0,027 |
| 5 | — | — | 4,33 | — | — | — | » » | — | — | 3,87 | — | — | — | 0,030 |
| 6 | — | — | 8,50 | — | — | — | » » | — | — | 7,65 | — | — | — | 0,030 |
| 7 | — | — | 10,45 | — | — | — | » » | — | — | 9,40 | — | — | — | 0,040 |
| 8 | — | — | 16,00 | — | — | — | » » | — | — | 14,43 | — | — | — | 0,025 |
| 9 | — | — | 20,60 | — | — | — | » » | — | — | 18,90 | — | — | — | 0,022 |
| 10 | — | — | 28,00 | — | — | — | » » | — | — | 25,75 | — | — | — | 0,047 |
| 11 | — | — | — | 0,99 | — | — | » » | — | — | — | 1,62 | — | — | 0,020 |
| 12 | — | — | — | 3,14 | — | — | » » | — | — | — | 5,03 | — | — | 0,020 |
| 13 | — | — | — | 6,27 | — | — | » » | — | — | — | 9,84 | — | — | 0,017 |
| 14 | — | — | — | 10,29 | — | — | » » | — | — | — | 15,78 | — | — | 0,023 |
| 15 | — | — | — | 12,99 | — | — | » » | — | — | — | 19,62 | — | — | 0,020 |
| 16 | — | — | — | 17,30 | — | — | » » | — | — | — | 25,82 | — | — | 0,020 |
| 17 | — | — | — | 20,56 | — | — | » » | — | — | — | 29,56 | — | — | 0,020 |
| 18 | — | — | — | — | 1,00 | — | » » | — | — | — | — | 1,57 | — | 0,018 |
| 19 | — | — | — | — | — | 1,00 | » » | — | — | — | — | — | 3,03 | 0,015 |
| 20 | 1,92 | — | 21,8 | — | — | — | » » | 0,89 | — | 19,70 | — | — | — | 0,045 |
| 21 | — | 3,68 | 21,8 | — | — | — | » » | — | 3,0 | 19,70 | — | — | — | 0,05 |
| 22 | — | — | 20,9 | 1,05 | — | — | » » | — | — | 18,9 | 1,70 | — | — | 0,026 |
| 23 | — | — | 20,7 | 2,41 | — | — | » » | — | — | 18,7 | 3,87 | — | — | 0,029 |
| 24 | — | — | 21,3 | 4,62 | — | — | » » | — | — | 19,3 | 7,30 | — | — | 0,030 |
| 25 | — | — | 22,8 | — | 1,02 | — | » » | — | — | 20,7 | — | 1,60 | — | 0,03 |
| 26 | — | — | 20,9 | — | — | 1,01 | » » | — | — | 18,9 | — | — | 3,06 | 0,015 |
| 27 | 2,08 | 4,02 | 21,8 | — | — | — | » » | 0,97 | 3,30 | 19,70 | — | — | — | 0,051 |

Большинство этих сплавов, для которых при комнатной температуре равновесным является однофазное состояние, деформировалось после отжига. Стареющие же сплавы перед деформацией подвергались закалке. Пластическая деформация производилась путем одноосного сжатия образцов на 80 % при комнатной температуре. Затем образцы подвергались отжигу, с выдержкой от 5 мин до 10 час, в области температур $280 \div 900°$. При отжиге температура поддерживалась постоянной в пределах $\pm 1°$.

Мерой скорости рекристаллизации при данной температуре $T$ (в °K) являлось время $\tau$, необходимое для возникновения и роста первых центров рекристаллизации, до размеров порядка $10^{-3}$ см. Это время определялось по появлению первых точек («уколов») на рентгенограммах*. Полученные

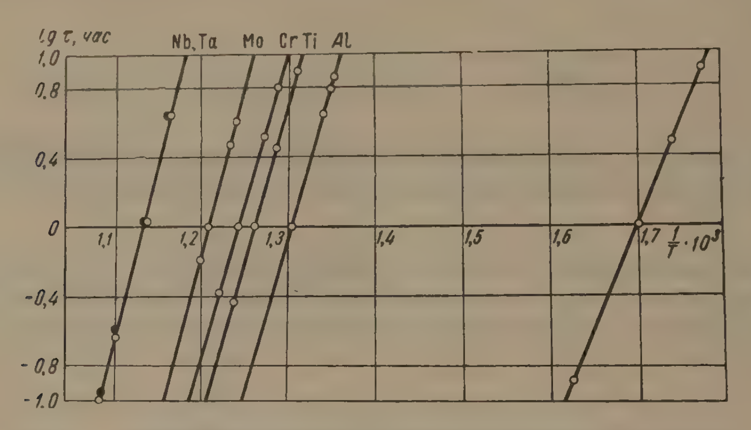



Рис. 1. Зависимости времени рекристаллизации от температуры для чистого никеля (правая прямая) и для сплавов никеля с 1 % ат Al, Ti, Cr, Mo, Nb и Ta

результаты представлены графически на рис. 1—4. Как видно из рисунков, в исследованном интервале температур и времен отжига у Ni и его сплавов соблюдается экспоненциальная зависимость:

$$\tau = Ae^{\overline{RT}}$$

где $A$ — некоторая постоянная, $U$ — температурный коэффициент, называемый обычно «энергией активации рекристаллизации».

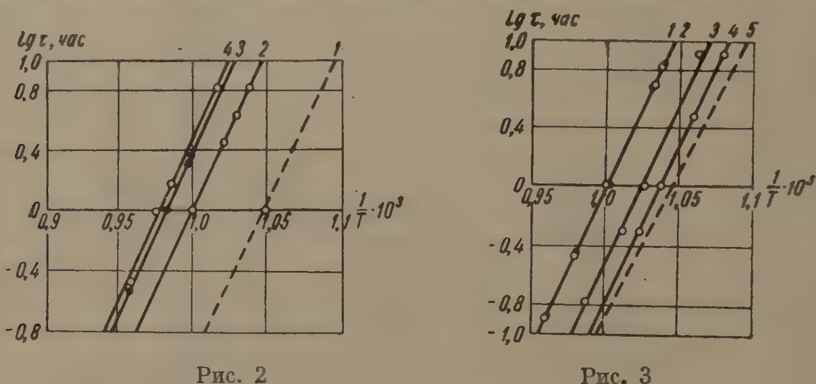



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Зависимости времени рекристаллизации нихрома от температуры и концентрации молибдена: *1* — Ni + 19% Cr, *2* — Ni + 19% Cr + 1,7% Mo, *3* — Ni + 19% Cr + 3,9% Mo, *4* — Ni + 19% Cr + 7,3% Mo

Рис. 3. Зависимости времени рекристаллизации от температуры для нихрома, легированного алюминием, титаном, танталом и ниобием: *1* — Ni + 19% Cr + 1,6% Nb (светлые кружки), *2* — Ni + 19% Cr + 3% Ta (черные кружки), *3* — Ni + 19% Cr + 3% Ti, *4* — Ni + 19% Cr + 1% Al, *5* — Ni + 19% Cr

Эта величина, довольно малая в чистом никеле (где она такого же порядка, как и энергия активации граничной самодиффузии), сильно возрастает уже при небольших добавках (1% ат) легирующих элементов (табл. 2). Все исследованные элементы при малых концентрациях сильно

* Подробнее методика описана в работе [1].

задерживают рост центров рекристаллизации в никеле. В порядке возрастания действия эти элементы можно расположить в ряд: Al, Ti, Cr, Mo, Nb, Ta. Следует отметить, что согласно данным рентгеновских исследований, первые три элемента создают значительные статические искажения и уменьшают амплитуду тепловых колебаний атомов в решетке никеля [2].

Концентрационная зависимость влияния хрома на величину $U$ и на скорость рекристаллизации $1/\tau$ при температуре 600° сопоставлена на рис. 5 с концентрационной зависимостью модуля Юнга $E$ [3] и коэффициента диффузии $D$ $Co^{60}$ [4] при той же температуре*. Как видно из рисунка, наиболее эффективными оказываются небольшие добавки( до 4 % Cr), приводящие к резкому возрастанию $U$ и уменьшению $1/\tau$ на несколько порядков. Дальнейшие добавки хрома уже практически не влияют на величину $U$. Скорость рекристаллизации, однако, еще несколько снижается, достигая минимума при 16% ат Cr. При более высоких концентрациях наблюдается уже некоторое ускорение процесса. Заметим, что сложный ход концентрационной зависимости действия легирующих элементов и высокая эффективность небольших добавок отмечались уже рядом исследователей [5, 6] в случае сплавов на основе Cu и Al.

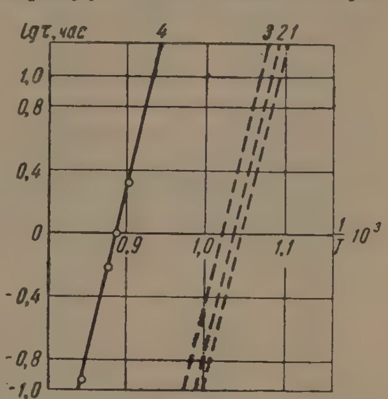



Рис. 4. Зависимость времени рекристаллизации от температуры для сплава типа нимоник: *1* — Ni + 19% Cr, *2* — Ni + 19% Cr + 1% Al, *3*— Ni + 19% Cr + +3% Ti, *4*—Ni + 19% Cr+3% Ti + 1% Al

Резкое изменение скорости рекристаллизации при малых концентрациях хрома нельзя объяснить соответствующим резким изменением сил связей атомов в решетке никеля, так как в исследованном интервале концентраций модуль упругости изменяется всего на несколько процентов [3]. Не изменяется существенно и уровень подвижности атомов. Так, при 600° в чистом никеле $D_{Ni} = 2{,}7 \cdot 10^{-17}$ см²сек⁻¹ [7], а в сплаве Ni+ +4,51 % ат Cr $D_{Cr}=1{,}7 \cdot 10^{-17}$ см² сек⁻¹ [4]. Некоторый параллелизм между изменением скорости рекристаллизации и подвижностью атомов наблюдается лишь при средних и повышенных концентрациях хрома в сплавах**.

Таблица 2

**Изменение «энергии активации рекристаллизации» в зависимости от легирующих элементов**

| | Ni основа | Легирующие элементы | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Al | Ti | Cr | Mo | Nb | Ta |
| Содержание, %ат | | 1,19 | 0,93 | 1,00 | 0,99 | 1,00 | 1,00 |
| $U$, ккал/г-атом⁻¹ | 48±2 | 82±3 | 88±3 | 81±3 | 88±3 | 96±4 | 96±4 |
| $A$, сек | $4 \cdot 10^{-17}$ | $4 \cdot 10^{-21}$ | $2 \cdot 10^{-21}$ | $4 \cdot 10^{-19}$ | $4 \cdot 10^{-20}$ | $1 \cdot 10^{-20}$ | $1 \cdot 10^{-20}$ |

* Данные по концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии Ni в сплавах Ni-Cr и Ni-Mo отсутствуют. Некоторое представление об уровне подвижности атомов в этих сплавах может быть получено и при помощи $Co^{60}$, близкого аналога Ni.

** Как было показано в работе [8], скорость роста центров рекристаллизации следует сопоставлять не с объемной, а с граничной диффузией. Однако не исключена возможность некоторой аналогии в ходе концентрационной зависимости объемной и граничной диффузий.

Подобные результаты получены и при изучении концентрационной зависимости скорости рекристаллизации в сплавах системы Ni — Mo (рис. 6). Здесь только еще более резко выражена эффективность малых добавок легирующего элемента на кинетику процесса.

Действие добавок Mo на нихром 80—20 аналогично их действию на чистый никель. Снова наблюдается (рис. 2) эффективность малых добавок Mo, хотя и более слабая, чем в случае чистого никеля. Следует отметить, что легирование молибденом приводит к дальнейшему замедлению скорости рекристаллизации сплавов никеля с хромом и при таких концентрациях хрома, дальнейшее повышение которых ускоряет рекристаллизацию.

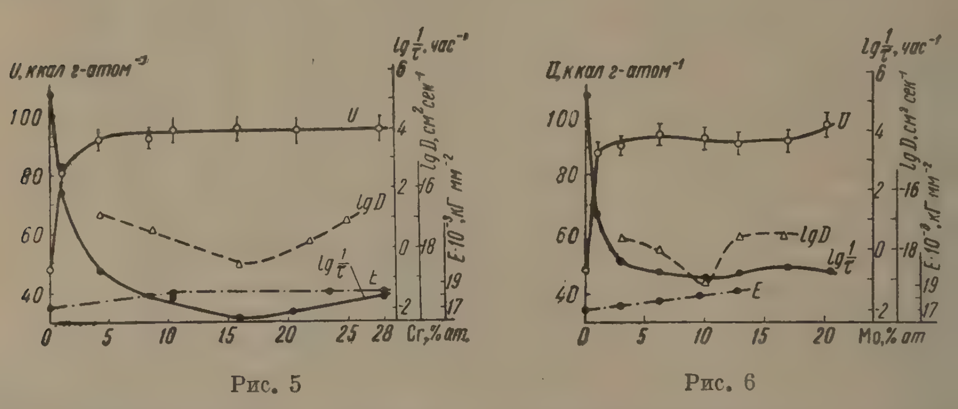



Рис. 5. Зависимости энергии активации $U$ и скорости рекристаллизации $1/\tau$, а также коэффициента диффузии $D$ и модуля упругости $E$ кобальта от концентрации хрома для никель-хромовых сплавов при 600°

Рис. 6. Зависимости энергии активации $U$ и скорости рекристаллизации $1/\tau$, а также коэффициента диффузии $D$ и модуля упругости $E$ кобальта от концентрации Mo для никель-молибденовых сплавов при 600°

Такое же действие легирующих элементов наблюдается и при исследовании кинетики рекристаллизации некоторых других тройных никелевых сплавов (рис. 3). Рекристаллизацию нихрома задерживают те же элементы и в том же порядке воздействия, что и в случае чистого никеля, хотя и здесь это действие несколько ослаблено.

Влияние легирующих элементов на кинетику рекристаллизации сплавов на никелевой основе не исчерпывается их действием в пределах растворимости в твердом состоянии. Так, при высоких концентрациях Mo (рис. 6) наблюдается некоторое замедление процесса рекристаллизации, связанное с переходом в двухфазную область. Затормаживающее действие дисперсных частиц второй фазы на рост центров рекристаллизации проявляется еще более резко в случае четверного стареющего сплава (№ 27) типа нимоник (рис. 4). В последнем случае это действие значительно превышает эффект влияния растворимых добавок на нихром. Подобные явления наблюдались уже неоднократно другими авторами [5, 6, 9, 10].

Таким образом, в исследованных сплавах наблюдается сильное замедление рекристаллизации под действием малых добавок легирующих элементов, которое не может быть сведено к их действию на общий уровень диффузионной подвижности атомов в решетке основного металла. Это явление особенно подчеркнуто у Mo и Nb, которые, согласно авторадиографическим исследованиям, обладают резко выраженной горофильностью [11]. Поэтому следует считать, что оно связано с неравномерным распределением указанных элементов в объеме деформированного сплава. Повышенная концентрация посторонних атомов на границе растущего центра рекристаллизации приводит к замедлению его роста [8].

При наличии нескольких легирующих элементов каждый из них может насыщать пограничный участок, в результате чего может увеличиться общий эффект. Однако действие каждого из них окажется ослабленным ввиду частичной занятости пограничной прослойки другим легирующим элементом. При этом, по-видимому, нет оснований считать, что если действие каждого легирующего элемента в отдельности приводит к замедлению рекристаллизации, то и вместе они во всех случаях окажут то же действие.

Следует отметить, что горофильность элементов в твердых фазах не обязательно связана лишь с отрицательным значением производной свободной поверхностной энергии по концентрации $\frac{\partial\sigma}{\partial c}$. Склонность к скоплению в наиболее искаженных граничных участках будут проявлять и элементы, создающие значительные искажения решетки основного металла [1]. При дальнейшем повышении содержания легирующего элемента, когда избыточная концентрация последнего в пограничных прослойках достигнет своего предела, наблюдаются уже сравнительно небольшие изменения скорости рекристаллизации. Они обусловлены такими факторами, как изменение общего уровня подвижности атомов, появление второй дисперсной фазы и др.

**Институт металлофизики**
**Академии наук УССР**

**Цитированная литература**

1. Лариков Л. Н., Исследование влияния добавок Al и Cr на кинетику рекристаллизации α - Fe. Доклад на Научно-технической конференции по вопросам металловедения и термической обработки металлов и сплавов в машиностроении.— Машгиз, Киев, 1958.
2. Курдюмов Г. В., Травина Н. Т., Пробл. металловед. и физ. металлов, **4**, 402 (1955).
3. Бениева Т. Я., Вопр. физ. металлов и металловед., ИМФ АН УССР, сб. *8*, 145 (1957); Полоцкий И. Г., Бениева Т. Я., Вопр. физ. металлов и металловед. ИМФ АН УССР, сб. 9, 178 (1958).
4. Михаленков В. С., Питання фізики металів та металознавства, стор. 3.— ІМФ АН УРСР, 1958.
5. Иверонова В. И., Жданов Г. С., Рентгенография в применении к исследованию материалов, стр. 369.—ОНТИ, 1936; Иверонова В. И., Применение рентгеновых лучей к исследованию материалов, стр. 34. — Машгиз, 1949.
6. Bungardt W., Osswald E., Z. Metallkunde, **30**, 202 (1938).
7. Hofman R. F., Pikus F. W., Ward R. A., J. Metals, Sec. 2, 8, 483 (1956).
8. Ларіков Л. Н., Укр. физ. ж., **3**, *5*, 668 (1958).
9. Горелик С. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 653 (1956).
10. Каминский Э. З., Розенберг В. М., Травина Н. Т., Пробл. металловед. и физ. металлов, *5*, 503 (1958).
11. Кишкин С. Т., Бокштейн С. З., Сб. Применение изотопов в технике, биологии и сельском хозяйстве, стр. 62. — Изд. АН СССР, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. В. СЕМЕНОВСКАЯ и Я. С. УМАНСКИЙ

# СОПОСТАВЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ МОЗАИЧНЫХ БЛОКОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

## Методика и результаты экспериментов

Размер мозаичных блоков определяется двумя методами: для малых блоков (до 0,1 $\mu$) — по уширению последних интерференционных линий; для крупных блоков (0,1÷1 $\mu$) — по ослаблению первых линий из-за явления первичной экстинкции. Формула Дарвина [1]

$$\frac{I}{I_{\text{моз}}} = \frac{\operatorname{th} nq}{nq} \quad (1)$$

($n$ — число отражающих плоскостей, $q$ — амплитуда отражения от одной атомной плоскости), определяющая величину ослабления интенсивности первых линий, выведена без учета поглощения излучения в материале.

В данной работе сделана попытка экспериментально оценить величину поправки на поглощение, т. е. найти степень преемственности указанных выше двух методов определения величины блоков. Одновременно определялась величина блоков по формулам Вильхинского [2]

$$\frac{I}{I_{\text{моз}}} = \frac{\mu}{\varepsilon}\,\frac{1 - \exp\left\{-\frac{4}{3}\varepsilon l\,(1+\beta)\right\}}{1 - \exp\left\{-\frac{4}{3}\mu l\,(1+\beta)\right\}}, \quad (2)$$

где $\mu$ — коэффициент поглощения, $\varepsilon$ — поправка на экстинкцию, $l$ — размер мозаичного блока, и Вейсса [3]

$$\frac{I}{I_{\text{моз}}} = 1 - \frac{7}{16}\left(\frac{e^2}{mc^2}\,|F|\,lN\lambda Lp\right)^2, \quad (3)$$

где $N$ — число мозаичных блоков, $Lp$ — угловые поправки.

Сильно поглощающим материалом, полностью удовлетворяющим поставленной задаче, явился спеченный карбид вольфрама. Образцы, имеющие форму цилиндров ($D = 10 \div 15$ мм, $h = 2$ мм), были получены при различных режимах восстановления и карбонизации вольфрама, подвергались мокрому размолу в течение 2 час, 6 час или 2 суток и спекались при 1400°. Эти образцы показывали небольшой эффект первичной экстинкции и небольшое уширение последних интерференционных линий. Так как ошибка в определении размеров для таких блоков по обоим методам является максимальной, то условия проведения эксперимента выбирались такими, чтобы снизить ошибку до возможной минимальной величины. Для каждого метода определялась средняя ошибка измерений. Съемки проводились на ионизационной установке УРС-50И.

Хрупкость материала и высокая температура конечного отжига давали основания считать, что напряжения II рода в исследуемых образцах отсутствуют. Поэтому мы принимали, что физическое уширение интерференционных линий носит лишь дифракционный характер.

Для определения размеров блоков по формуле (1) сравнивались интенсивности линий (100) образца и эталона. Последний получался нескольк

ко иным режимом карбонизации и восстановления, чем остальные образцы. Съемка проводилась на излучении Cu и Fe без вращения образца. Перед счетчиком ставилась щель шириной 4 мм с фильтром толщиной 0,04 мм. Для устранения ошибки за счет колебания интенсивности первичного пучка применялся медицинский дозиметр, подключавшийся к цепи счетного устройства. Кроме того, после каждого образца проводилось измерение интенсивности эталона.

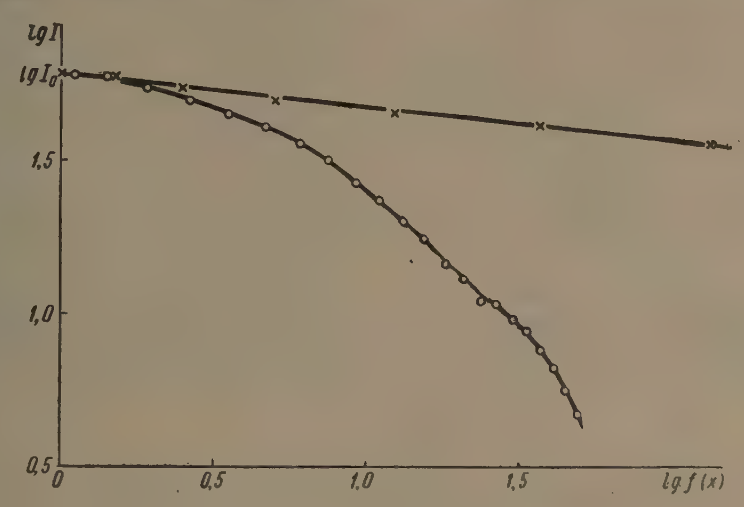



Рис. 1. Подбор аппроксимирующей функции для интерференционной кривой образца, имеющего дифракционное уширение: $f(x) = e^{-\alpha x^2}$ (крестики) и $f(x) = 1/1+\alpha x^2$ (кружки)

Окончательное значение $I/I_{\text{моз}}$ для каждого образца получено в результате усреднения 6÷10 измерений. Величина блоков, определенная по формуле (1), для всех образцов находилась в интервале 0,1÷0,25 μ. Средняя экспериментальная ошибка в определении размеров блоков по формуле Дарвина составляла, соответственно, 30÷7%. По найденным значениям $I/I_{\text{моз}}$ определялся также размер блоков по формулам (2) (для $\frac{\varepsilon}{\mu} = 2{,}87$) и (3). Размеры блоков оказались, соответственно, в интервалах 0,13÷1μ (2) и 0,4÷0,85μ (3).

Для определения величины блоков по уширению последних интерференционных линий (формула Селякова) съемка проводилась на той же установке УРС-50И на излучении $K_\alpha$ Cu. Ширина щели перед образцом равнялась 0,1 мм, перед счетчиком 0,5 мм. Измерялась линейная и интегральная полуширина линий (301) $K_{\alpha_1}$ и 301 $K_{\alpha_2}$. Благодаря хорошему разрешению (угол сходимости ~ 2′) удалось измерить уширение при блоках величиной 0,1 ÷ 0,25 μ (если считать истинным размер блоков, определенный по формуле (1)).

Было проведено исследование для нахождения аппроксимирующей функции, точно описывающей ход экспериментальных кривых. С очень хорошим приближением интерференционная кривая описывалась функцией Гаусса (рис. 1). Следовательно, дифракционное уширение определялось из полной ширины линии по квадратичной формуле

$$\beta^2 = B^2 - b^2. \tag{4}$$

Для каждого образца окончательный результат получался усреднением восьми данных. Так как высота падающего пучка составляла 10 мм, то усреднение по образцу было достаточным. Величина блоков, определенная по формуле Селякова, составляла 0,077÷0,747 μ. Средняя экспериментальная ошибка составляла, соответственно, 15—30%.

## Обсуждение результатов

Величины блоков образцов карбида вольфрама, определенные по уширению последних интерференционных линий и по формуле (1), а также величины средних экспериментальных ошибок в определении размеров блоков этими двумя методами приведены на рис. 2. Сравнение всех четырех методов дано на рис. 3. Приведенные кривые показывают, что в формулу (1) следует ввести поправку. Все экспериментальные точки легли выше прямой, проведенной под углом 45°, т. е. величина блоков, определенная по уширению последних интерференционных линий, меньше величины блоков, определенной по формулам (1), (2) и (3).

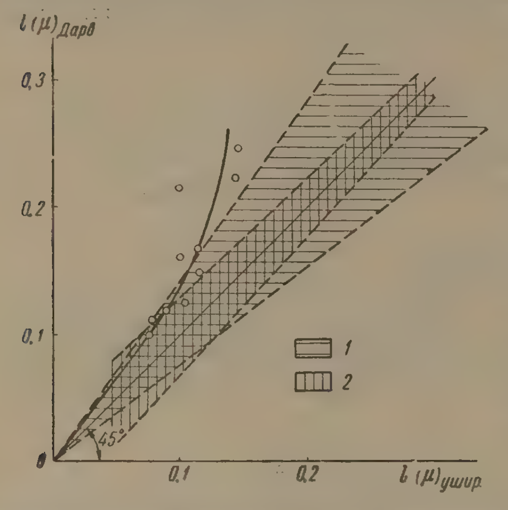



Рис. 2. Сравнение величин блоков WC, вычисленных по уширению последних интерференционных линий и по формуле Дарвина: *1* — область абсолютной экспериментальной ошибки при вычислении $l$ по формуле Селякова, *2*— область абсолютной экспериментальной ошибки при вычислении $l$ по формуле Дарвина

Несмотря на то, что часть образцов дала результаты, попадающие в область экспериментальной ошибки, то обстоятельство, что все точки без исключения легли выше прямой, проведенной

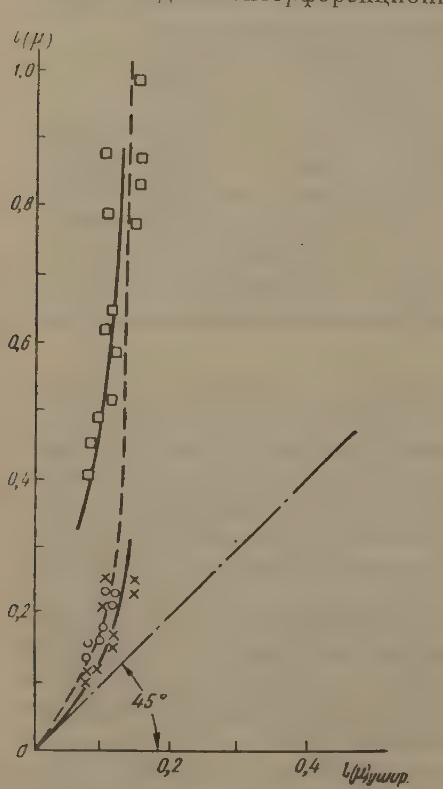



Рис. 3

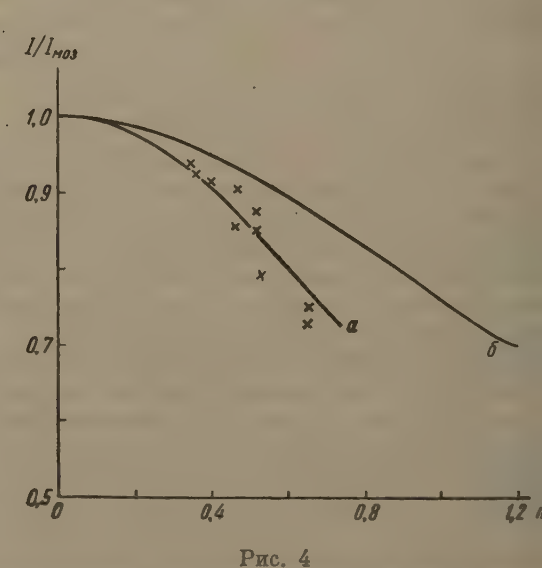



Рис. 4

Рис. 3. Сравнение величины блоков, вычисленной по уширению последних интерференционных линий, по формулам Дарвина (крестики), Вильхинского (кружки и квадраты, пунктирная кривая) и Вейсса (квадраты, сплошная кривая)

Рис. 4. Экспериментальная (*а*) и вычисленная по формуле Дарвина (*б*) зависимость $I/I_{моз}$ от $uq$

под углом 45°, и расположились на явно обозначенной кривой, а не хаотично, говорит о том, что ошибка эксперимента меньше величины поправки для исследованных образцов карбида вольфрама.

На рис. 4 приведена экспериментальная кривая, определяющая истинную величину блоков, и теоретическая кривая Дарвина (1).

Большая величина поправки и ее быстрый рост с увеличением размера блоков вряд ли объясняется только неучетом эффекта поглощения в формуле (1). Из рис. 3 видно, что формулы (2) и (3) дают худшие приближения, чем формула Дарвина. Несмотря на то, что формула (2) учитывает обычное поглощение, более грубые приближения, положенные в основу ее вывода, привели к худшим результатам по сравнению с формулой (1). Формула (3) дает еще большую величину поправки, чем формула (2).

Для того чтобы сделать окончательные выводы, недостаточно данного исследования; необходимо провести еще целый ряд исследований на крупных материалах, у которых полностью отсутствуют напряжения II рода.

Тем не менее, на основе данной работы можно считать вероятным существование данной поправки.

Теоретическое объяснение и более полное экспериментальное доказательство данного положения является очень важным ввиду необходимости в очень многих задачах физики металлов и металловедения определять размер блоков во всем интервале размеров от самых мелких до крупных.

### Цитированная литература


1. Джеймс Р., Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей. — ИЛ., 1950.
2. Wilchinsky Z. W., Acta crystallogr., 4,1 (1951).
3. Beiss R. J., Proc. Phys. Soc., 65, 553 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Н. Н. ДАВИДЕНКОВ и Б. И. СМИРНОВ

# ИЗУЧЕНИЕ ШИРИНЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛИНИЙ МЕТАЛЛОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Механические свойства металлов с понижением температуры подвергают ся заметным изменениям, причем для разных металлов эти изменения раз личны. Для металлов с решеткой гранецентрированного куба (г. ц. к. (Al, Ag, Au, Cu, Ni, Pb) характерно повышение коэффициента упрочнени с понижением температуры, в то время как предел текучести возрастае незначительно. Пластичность при этом сохраняется или даже увеличивает ся [1]. У металлов с решеткой объемноцентрированного куба (о. ц. к. (Fe, Mo, W, Ta), напротив, в некотором температурном интервале с пони жением температуры наблюдается большое повышение (в несколько раз предела текучести и всей кривой деформирования, с небольшим увеличе нием коэффициента упрочнения. Пластичность при этом уменьшается возможен переход из вязкого состояния в хрупкое [1, 2].

Некоторые сведения об изменениях в кристаллической структуре ме таллов, происходящих при понижении температуры деформации, могу дать рентгенографические исследования. Имеется ряд работ [3—5], по священных изучению ширины рентгеновских линий металлов с решетко г. ц. к., деформированных при низких температурах. Ширина же рентгенов ских линий металлов с решеткой о. ц. к., деформированных при разны температурах, до сих пор изучена еще очень мало. Между тем, результаты полученные нами для молибдена, указывают на заметную разницу в по ведении ширины рентгеновских линий при изменении температуры де формации металлов, имеющих решетки г. ц. к. и о. ц. к.

В данной работе изучались вольфрам и железо, имеющие решетк о. ц. к., и никель, имеющий решетку г. ц. к.

## Материалы и методика исследования

В качестве материалов исследования были взяты: никель марки Н- (г. ц. к.) следующего среднего состава: Cu — 0,04 %, Fe — 0,012 % Zn—0,004 %, S — следы; вольфрам (о. ц. к.) (99,96%) и армко-желез (о. ц. к.). Никель и железо удобны для сравнения тем, что имеют разны решетки и почти одинаковые температуры плавления.

Цилиндрические образцы ϕ 10 мм и высотой 20 мм снабжались на боко вой поверхности площадкой шириной 5 мм. Они отжигались в вакуум в течение 1 часа при температурах: Ni — 700°, Fe — 620°, W — 1570 а затем подвергались деформированию сжатием на машине ИМ-12А Сжатие было выбрано из-за того, что Fe и W при растяжении при некото рых температурах хрупки.

Образцы из Fe и Ni деформировались при —196° (жидкий азот) и пр 20°, W — от 20° до 450°. Для Fe и W эти температуры соответствуют об ласти сильной температурной зависимости предела текучести. Деформаци при —196° проводилась в специальном стакане, заполненном жидки азотом. Для опытов при высоких температурах использовалась небольша печь.

Рентгеносъемки производились с боковой площадки образцов на ионизационной установке УРС-50И. Образцы, деформированные при —196°, рентгенографировались как непосредственно при низкой температуре, так и при 20°; с образцов, деформированных при других температурах, рентгенограммы снимались только при комнатной температуре. Низкотемпературные съемки производились в специальном устройстве, подобном рентгеновской камере [6]. Условия рентгенографирования и изучаемые интерференционные линии представлены в таблице.

| Материал | Излучение | Фильтр | Линии |
|---|---|---|---|
| Ni | $K_\alpha Cu$ | Ni | (420) |
| | $K_\alpha Fe$ | Mn | (222)<br>(111) |
| Fe | $K_\alpha Fe$ | — | (220)<br>(110) |
| W | $K_\alpha Cu$ | Ni | (400)<br>(200) |

Ширина линии определялась как площадь кривой интенсивности, записываемой прибором, деленная на ординату максимума. При всех температурах исследовалось не менее трех образцов, причем каждый образец рентгенографировался 5—7 раз. Погрешность в определении ширины не превышала 3%. Разделение дублетов производилось общепринятым способом [7]; далее находилось «истинное» расширение, из которого определялись искажения второго рода и величины блоков когерентного рассеяния [8].

## Результаты исследования и их обсуждение

Диаграммы сжатия исследованных металлов представлены на рис. 1 и 2. Видно, что уровень напряжений, при которых происходит деформация образцов, с понижением температуры у W возрастает значительно сильнее, чем у Ni. Подобные результаты получались и ранее; несколько отлично только то, что никель Н-1 дает небольшую площадку текучести,

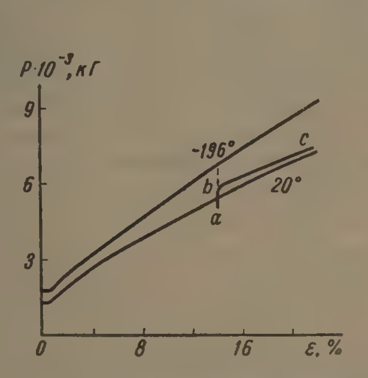



Рис. 1. Диаграммы сжатия никеля

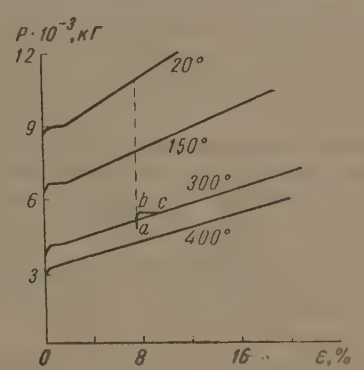



Рис. 2. Диаграммы сжатия вольфрама

чего обычно на никеле не наблюдалось. На рис. 1 и 2 даны также диаграммы сжатия образцов, предварительно деформированных при более низкой температуре (*abc*).

На рис. 3 и 5 показано изменение ширины рентгеновских линий в процессе пластической деформации при разных температурах. Для никеля (рис. 3) ширина линий при деформировании вначале увеличивается быстро, а затем более медленно, причем для отражений (222) и (420) кривые идут выше для более низкой температуры. Влияние температуры увеличивается с увеличением степени деформации, при малых деформациях оно практически не заметно. В случае линии (111) разницы для различных температур не наблюдается, видимо, вследствие малости эффекта. Ширина линии у образцов, деформированных в жидком азоте, при их отогревании до

комнатной температуры не изменяется. Сжатие при 20° образца, предварительно деформированного в жидком азоте, не изменяет практически ширину линии (222) до тех пор, пока она не достигнет кривой изменения ширины после непрерывной деформации при 20°. Подобная зависимость ширины линий от температуры деформации и ее постоянство при отогревании наблюдались и ранее [3] для никеля, деформированного кручением.

Чем же обусловлено изменение расширения линий с изменением температуры? При той величине эффекта, который наблюдается в данном случае, на этот вопрос с достаточной определенностью ответить нельзя, так как различие в величине блоков и искажений при разных температурах не выходит за пределы погрешности. Если же судить по данным других работ [3], то имеют место обе причины.

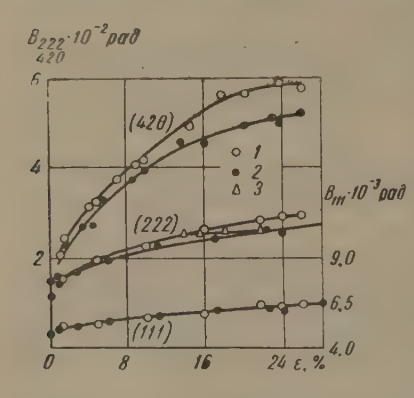



Рис. 3. Зависимость ширины линий никеля от деформации: *1* — при — 196°, *2* — при 20°, *3* — при 20° после 14% деформации при — 196°

Характер зависимости изменения ширины линий для W (рис. 5), как и для Fe, одинаков. После первой пластической деформации на площадке текучести ширина всех линий сильно возрастает. При дальнейшем же деформировании увеличение происходит более медленно. Во всех случаях ширина линий тем больше, чем ниже была температура деформирования, причем значительная разница в расширениях появляется сразу после площадки текучести, а при дальнейшей деформации изменяется мало.

Если образцы, деформированные при некоторой температуре, нагреть до более высокой температуры, то ширина линий уменьшается, причем в случае железа ширина линий, измеренная при 20°, почти одинакова для образцов, деформированных как в жидком азоте, так и при комнатной температуре. Это уменьшение ширины происходит довольно быстро, так что изменение ее во времени заметить не удается. На рис. 4 показано изменение ширины линии (220) во времени после быстрого нагревания в струе воды. Видно, что с момента получения первой экспериментальной точки (~5 мин) ширина не изменяется.

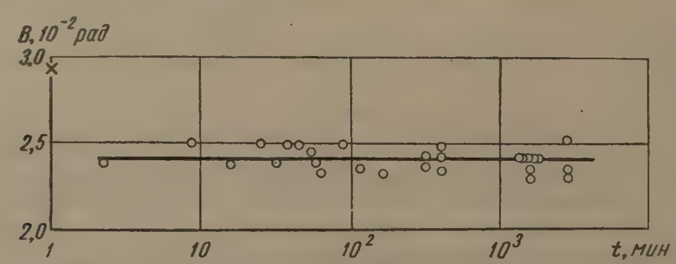



Рис. 4. Зависимость ширины линий (220) железа от времени при нагревании до 20° после 9,5% деформации в жидком азоте; крестиком на оси ординат обозначена ширина при низкой температуре

В случае вольфрама (рис. 5) нагревание до 300° образца, деформированного на 7,5% при 20°, также приводит к некоторому уменьшению ширины линий, но она все же остается наибольшей по сравнению с шириной, полученной при других температурах, в том числе и при 300°. Если теперь этот образец деформировать дальше уже при 300°, то ширина линий быстро падает и к 11% деформации достигает величины, получаемой после деформирования полностью при 300°.

Изменение искажений второго рода и величин блоков после деформации вольфрама показано на рис. 6. Видно, что после деформации на площадке текучести при всех температурах происходит сильное дробление блоков и рост искажений. При дальнейшем деформировании изменения становятся менее значительными. При сравнении величин блоков, полученных после деформации при разных температурах, наблюдается некоторая тенденция к их уменьшению с понижением температуры деформации до 20°.

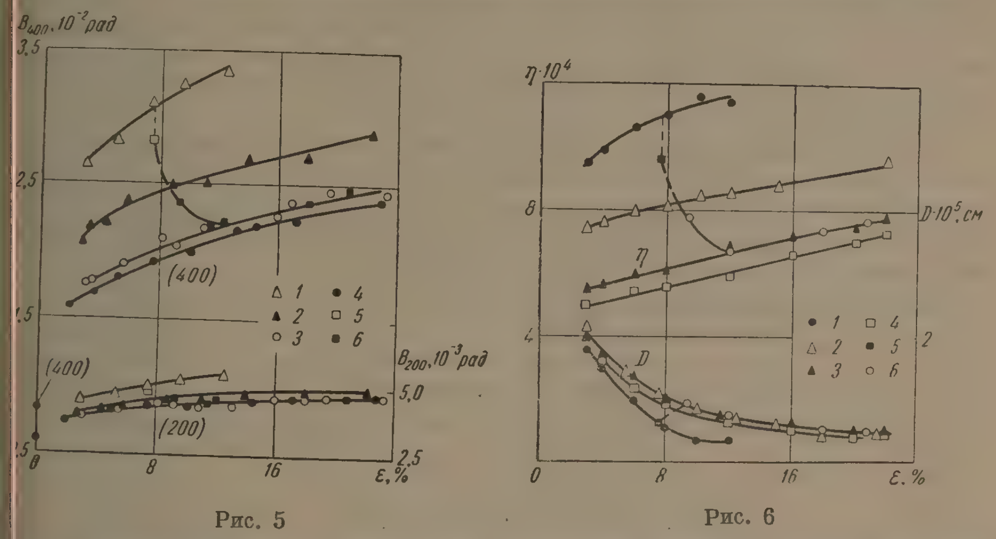



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость ширины линий вольфрама от деформации: *1* — при 20°, *2* — при 150°, *3* — при 300°, *4* — при 400°, *5* — нагревание до 300° после деформации образца на 7,5% при 20°, *6* — вторичная деформация при 300° после предварительной деформации при 20°

Рис. 6. Зависимость величины блоков и искажений второго рода вольфрама от деформации: *1* — при 20°, *2* — при 150°, *3* — при 300°, *4* — при 400°, *5* — нагревание до 300° после деформации образца на 7,5% при 20°, *6* — вторичная деформация при 300° после предварительной деформации при 20°

Что же касается искажений II рода, то с уменьшением температуры деформирования они сильно увеличиваются. Так, при 4% деформации искажения, полученные при 20°, в два раза больше, чем при 400°. Рис. 6 показывает также, что уменьшение ширины линий образца вольфрама, деформированного при 20°, после нагревания до 300° и при последующей деформации при 300° происходит в основном за счет снятия искажений. Качественно подобная зависимость имеет место для Fe; такая же картина была получена авторами и на Mo.

Сравнивая теперь данные по изменению ширины линий с изменением температуры деформирования для различных металлов, можно сделать некоторые обобщения. Прежде всего следует отметить, что для всех металлов кривые изменения ширины линий после деформации при разных температурах обнаруживают большое сходство с диаграммами деформирования (рис. 1 и 3, соответственно, 2 и 5). Аналогичное сходство наблюдалось ранее для Al, Cu, Ni [3] и Mo, т. е. различие в реакции на низкие температуры металлов с решеткой о. ц. к. и г. ц. к., которое является основной причиной хладноломкости первых, проявляется и рентгенографически, свидетельствуя о том, что физическая природа повышения сопротивления деформированию при низких температурах в обоих случаях не одна и та же. Однако в чем заключается это различие, пока еще не видно. Одной из возможных его причин может являться различное влияние примесей (углерод, азот и т. п.) на металлы с разными кристаллическими решетками. Можно еще сказать, что упомянутое различие в основном связано с напряжениями (искажениями) второго рода, а не с раздроблением блоков и что повыше-

ние при низких температурах сопротивления деформированию влечет за собою увеличение искажений, а не наоборот. Последнее следует из того, что при деформировании Fe в жидком азоте промежуточное разгружение и нагревание до 20° не вносит изменений в диаграмму сжатия, в то время как искажения при отогревании уменьшаются в 1,5 раза.

Что касается блоков, то, по-видимому, для всех металлов имеет место тенденция к уменьшению их величины с уменьшением температуры деформирования. Сделать более детальное заключение не представляется возможным вследствие небольшой величины эффекта. Говоря об изменении величины блоков и искажений, необходимо еще помнить о том, что известные методы их определения по расширению рентгеновских линий обладают рядом недостатков.

Опыты по деформированию с переменой температуры для всех металлов показывают, что величина ширины рентгеновской линии, а следовательно, и факторов, влияющих на нее, не является однозначной функцией температуры опыта в момент деформации, а может существенно зависеть от температуры предварительного испытания.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Seigle L., Brick R. M., Trans. Amer. Soc. Metals, 40, 813 (1948).
2. Bechtold J. H., Acta Metallurgica, 3, 249 (1955).
3. Paterson M. S., Acta Metallurgica, 2, 823 (1954).
4. Цобкалло С. О., Смирнов Б. И., Ж. техн. физ., 27, 1912 (1957).
5. Терминасов Ю. С., Миндукшев В. Ф., Кристаллография, 2, 514 (1957).
6. Васильев Д. М., Орлов Б. П., Анфимов В. М., Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по применению рентгеновых лучей к исследованию материалов. — Машгиз, Л., 1955.
7. Лысак Л. И., Тр. ин-та металлофизики АН УССР. Вопр. физики металлов и металловедения, 3, 28 (1952).
8. Курдюмов Г. В., Лысак Л. И., Ж. техн. физ., 17, 993 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. Я. ФУКС и Л. Я. ГОЛЬДШТЕЙН

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ РЕНТГЕНОВСКИХ МИКРОПУЧКОВ СТАЛИ, ДЕФОРМИРОВАННОЙ С РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТЬЮ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Применение узких, мало расходящихся рентгеновских пучков позволяет получить важные сведения о тонкой структуре деформированных кристаллических объектов. Гирш и др. [1] выполнили этим методом серию работ на чистых металлах. Б. А. Мовчан применил микропучки для фазового анализа и изучения изломов стали [2,3]. Рентгеновские пучки, малые в одном измерении, использовали Колонцова [4] и Ровинский [5]. В данной работе при помощи микропучков исследовалась углеродистая сталь до деформации и после растяжения с различной скоростью при повышенной и комнатной температурах.

## Методика исследования

Материалом для исследования служила Ст.25 после нормализации с 860° и отпуска при 620°. Средний линейный размер кристаллитов, определенный по методу двух экспозиций [1], равнялся 25 μ. Стандартные образцы были подвергнуты длительному разрыву на машине ИП-2 при разных режимах (таблица). Перед съемками образцы травились на глубину 0,3 мм.

**Величина дезориентации фрагментов в зависимости от условий деформирования и степени деформации**

| Условия деформирования | | Дезориентация фрагментов, мин | | | Общая область дезориентации в кристаллитах, град | | | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| температура, °С | время деформации | ε=6% | ε=15% | ε=40% | ε=6% | ε=15% | ε=40% | |
| 450 | 137 час | 5÷15 | 7÷18 | 15÷22 | 1,5÷4 | 1÷3 | 2÷4,5 | |
| 450 | 15 » | | 15÷25 | 18÷30 | | 2,5÷7 | 4÷8 | |
| 450 | 4 » | | 20÷30 | | | 3÷5 | | |
| 450 | 3 мин | | 25÷40 | | | 3÷5 | | |
| 20 | 3 » | | 35÷45 | 35÷55 | | 3÷10 | 3÷10 | |
| 20 | 3 » | 20÷40 | 30÷45 | | | 1÷3,5 | | Отпуск при 450° после деформации |
| 450 | 137 час | 7÷15 | 11÷20 | | 1÷4 | 3÷4 | | Съемка в излучении кобальта |
| 450 | 15 » | | 11÷25 | | | 1÷5 | | Съемка параллельно оси деформации |

Рентгенографирование проводилось на острофокусной трубке системы Б. Я. Пинеса в камере обратной съемки с плоской кассетой и круглым щелевым коллиматором при диаметре облучаемого участка образца 70, 100 и 120 μ. Направление первичного пучка перпендикулярно оси деформации, угол сходимости пучка составлял $(1,8\div2,5)\cdot10^{-3}$ rad. Длительность экспозиции для недеформированных образцов составляла 4—8 час, а для дефор-

мированных 20—40 час. Наблюдалась интерференционная картина от плоскостей (220) в излучении железа, а также (310) в излучении кобальта. Форма, величина, почернение пятен и расстояние между ними анализировались визуально при увеличении $\times 15$ — $\times 5$ и микрофотометрически на приборе МФ-4. Угол дезориентации между фрагментами $\beta$ вычислялся из соотношения

$$\sin\frac{\beta}{2} = \cos\vartheta\cdot\sin\frac{\gamma}{2},$$

где $\vartheta$ — угол Вульфа — Брэгга, $\gamma$ — центральный угол, стягивающий дугу между пятнами на рентгенограмме.

## Недеформированное состояние

На всех рентгенограммах наблюдается по нескольку интенсивных резких пятен. Они не находятся точно на окружностях линий $K_{\alpha_1}$ и $K_{\alpha_2}$; отклонение может достигать 30′. Это явление разброса пятен на рентгенограммах недеформированных образцов отмечалось и ранее [4].

Некоторые пятна имеют вид радиальных штрихов, другие — круговую форму. Размер большинства пятен (радиальный и тангенциальный) колеблется в пределах 6—15′. Даже если считать, что все радиальное расширение пятен обусловлено неоднородностью периода решетки, то и в этом случае последняя не превышает $3\cdot10^{-4}$.

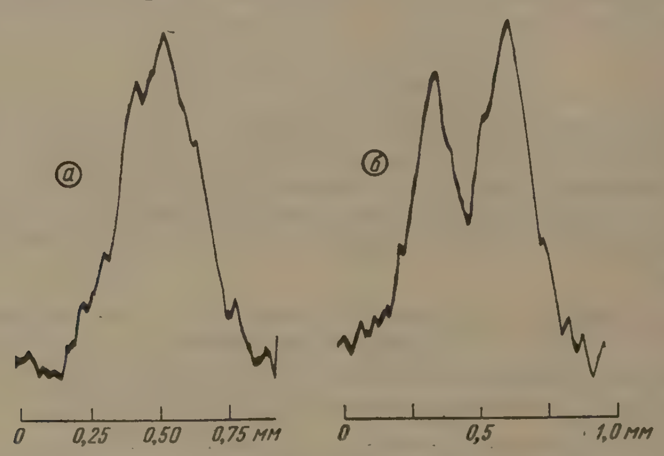



Рис. 1. Микрофотограммы пятен недеформированного образца: *а* — по тангенциальному направлению, *б* — по радиальному направлению

Почти на каждой рентгенограмме встречаются пятна, разделенные в тангенциальном направлении на две части. В отдельных случаях отмечены пятна, расщепленные на несколько частей одновременно как в тангенциальном, так и в радиальном направлении (рис. 1). Так как в отражающем положении находится всего 2—7 кристаллитов, то несомненно, что расщепленные части пятен являются отражениями от различных областей одного и того же кристаллита, дезориентированных друг относительно друга (фрагментов). Угол дезориентации фрагментов достигает 3—6′.

Ни на одной из рентгенограмм не было случаев одновременного присутствия пятен от фрагментов одного и того же кристаллита на линиях $K_{\alpha_1}$ и $K_{\alpha_2}$. Следовательно, общая область дезориентации в недеформированных кристаллитах невелика и не превышает, очевидно, 20÷25′. Отметим, что $\Delta\vartheta$ для $K_\alpha$-дублета (220) ($\lambda$-Fe) равно 24′, естественная ширина спектральной линии 2÷3′, а угол сходимости первичного пучка ~6÷7′.

Интенсивность пятен на рентгенограммах в микропучках примерно такая же, как в обычных пучках. В то же время экспозиция во втором случае, когда пятна являются отражениями от целых кристаллитов, лишь в 10 раз меньше. Это обстоятельство, как и число разделенных частей пятен, указывает на то, что фрагменты недеформированной стали представляют собой области того же порядка величины (по линейным размерам), что и сами кристаллиты, и не эквивалентны мозаичным блокам, имеющим линейный размер порядка $10^{-5}$ см. При этом не отвергается возможность блочного строения кристаллитов, так как фрагменты могут состоять из большого числа блоков, углы между которыми порядка секунд. Если принять, что радиальное расширение пятен обусловлено главным образом дисперсностью блоков, то расчет по соотношению Селякова — Шерера дает линейный размер блоков $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ см. Разориентировка блоков вызывает, очевидно, наблюдавшееся тангенциальное расширение пятен.

## Деформированное состояние

Общей чертой всех рентгенограмм от деформированных образцов является появление отдельных дуг вместо единичных резких пятен, характерных для недеформированного состояния (рис. 2). Дуги либо состоят из групп более или менее четко разделенных пятен, либо имеют непрерывное почернение. Число дуг примерно равно числу пятен, наблюдаемых

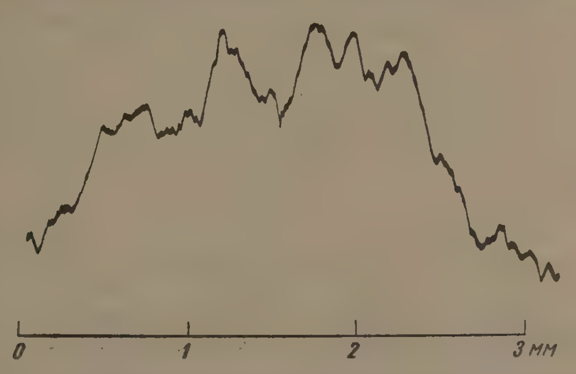



Рис. 2. Микрофотограмма участка рентгенограммы образца после деформации в течение 15 час при 450°, $\varepsilon = 15\%$ (съемка поперечного сечения образца)

в недеформированном состоянии. Интенсивность пятен в дугах меньше, чем пятен на рентгенограммах недеформированных образцов, несмотря на увеличение экспозиции в несколько раз. Итак, в результате деформации резко увеличивается количество раздельно отражающих кристаллических областей, т. е. происходит дробление фрагментов исходных кристаллитов (или нефрагментированных кристаллитов). Фрагменты деформированного металла значительно мельче, чем в недеформированном состоянии, но и они не адекватны мозаичным блокам, которые не могут дать отдельных интенсивных пятен в течение применявшихся экспозиций и иметь столь большую дезориентацию.

Все пятна в отдельной дуге принадлежат фрагментам одного исходного кристаллита, причем вследствие возросшей области дезориентации фрагменты одного кристаллита, как правило, дают отражения на обеих линиях $K_\alpha$-дублета (не дублирующие друг друга). Закономерность расположения пятен в дуге и плавное изменение радиуса дуг свидетельствует о том, что соседние пятна в дугах соответствуют соседним или очень близким друг к другу фрагментам. Угол между фрагментами, дающими крайние пятна в дугах, характеризует область дезориентации лишь тех фрагментов в кристаллите, которые находятся в отражающем положении. В общем

случае эта величина не совпадает с максимальной областью дезориентаци внутри кристаллита и поэтому лишь приближенно характеризует по следнюю.

Длительное растяжение при 450° (137 час). При $\varepsilon = 6$% дуги на рентгенограммах состоят из сравнительно интенсивны и мало размытых пятен, многие из которых имеют форму радиаль ных штрихов (рис. 3, см. вклейку II к стр. 614). Между пятнам имеется слабый сплошной фон, называемый в дальнейшем фоном дуги Он является, вероятно, следствием отражения от граничных областе между фрагментами, состоящих из совокупности мелких разориенти рованных блоков.

Радиальная ширина штриховых пятен лишь на 10—20% превышае ширину подобных пятен на рентгенограммах недеформированных обра цов, что свидетельствует о малых искажениях в соответствующих фра ментах. Дезориентация этих фрагментов, как правило, несколько мен ше, чем фрагментов, дающих нештриховые пятна. Величины дезориента

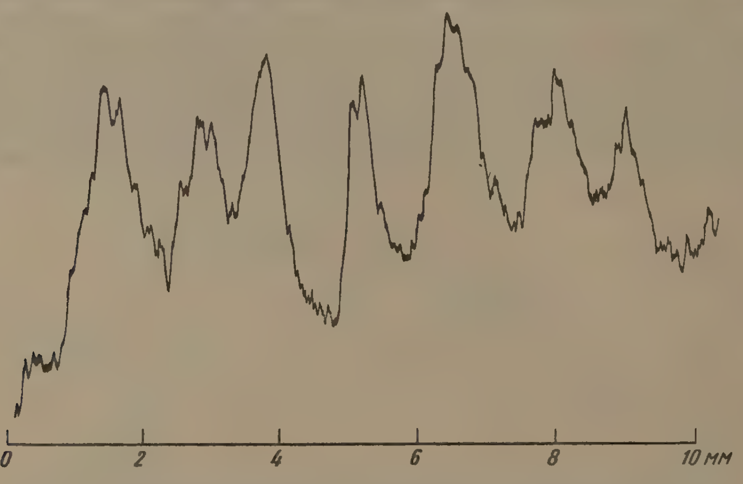



Рис. 4. Микрофотограмма участка рентгенограммы образца, деформированного при 450° в течение 15 час, $\varepsilon = 15$%

ции фрагментов для всех исследованных условий деформирования степеней деформации приведены в таблице.

Следует отметить неодинаковую форму пятен и некоторые различи в расстоянии между ними в разных дугах и, в меньшей мере, пределах одной дуги.

При увеличении степени деформации растет радиальное размытие пя тен, хотя расщепление дублета остается достаточно четким даже пр $\varepsilon = 40$%. При этом почти нет штриховых пятен. Малая резкость и ин тенсивность пятен делает дугу более равномерно почерненной, что свид тельствует о большей однородности деформации.

С увеличением $\varepsilon$ от 6 до 15% различимость пятен становится нескольк более четкой вследствие увеличения расстояния между ними. Пр $\varepsilon = 6 \div 15$% многие пятна обнаруживают явные признаки расщепления, гла ным образом в тангенциальном направлении (рис. 4), что свидетельству о дроблении фрагментов в процессе деформирования. Отметим, что вооб ще пятна на рентгенограммах деформированных образцов не представляю участков с монотонно меняющимся почернением, т. е. соответствующи им фрагменты не являются совершенными областями кристаллическо решетки.

При сокращении длительности растяжения пр 450° до 15 и 4 час вид рентгенограмм существенно не изменяетс т. е. имеются дуги с явно раздвоенными пятнами и четко расщепленны

$K_\alpha$-дублетом. Однако радиальное размытие дуг несколько увеличивается, а штриховая форма пятен встречается лишь при деформации в течение 15 час.

Кратковременное растяжение при 450° вызывает существенно большее радиальное размытие дуг, на сравнительно сильном фоне которых отдельные пятна выделяются слабо. Однако $K_\alpha$-дублет еще расщепляется.

При холодной деформации радиальное размытие дуг значительно больше, чем для всех горячедеформированных образцов, и $K_\alpha$-дублет почти не расщепляется уже при $\varepsilon = 15\ \%$. Пятна в дугах различаются очень слабо, и лишь в некоторых случаях можно выделить более интенсивные участки дуг, очевидно соответствующие наиболее крупным фрагментам; по ним и производилось измерение дезориентации.

После двухчасового отпуска холоднодеформированного образца при 450° более отчетливо выделяются интенсивные участки дуг, а при $\varepsilon = 6\%$ наблюдаются сравнительно четко разделенные пятна (рис. 5). Радиальное размытие дуг значительно уменьшается, и $K_\alpha$-дублет хорошо расщепляется. Дезориентация фрагментов не изменяется при отпуске. Важно отметить, что радиальное размытие дуг и дезориентация после отпуска при 450° выше, чем для соответствующей степени деформации образца, подвергнутого кратковременному растяжению при 450°. Следовательно, имеется различие между одновременным и последовательным действием деформации и нагрева, даже длительный отпуск при 450° не приводит холоднодеформированную Ст.25 к состоянию, получающемуся при кратковременной деформации при 450°.



Рис. 5. Рентгенограмма образца, подвергнутого холодной деформации, $\varepsilon=6\%$, и последующему отжигу при 450°

Для выявления влияния текстуры были проведены съемки поперечного сечения образцов с направлением первичного пучка параллельно оси деформации, а также съемки в излучении кобальта. В обоих случаях вид рентгенограмм и углы дезориентации идентичны ранее рассмотренным. Таким образом, в исследованном интервале деформаций текстура в заметной степени не проявляется.

Отдельные опыты были проведены на стали 35ХНМ с линейным размером кристаллитов в недеформированном состоянии, в два раза меньшим, чем в Ст.25. Для нее после длительного растяжения при 500° в течение 16 час при $\varepsilon = 20\%$ радиальное размытие дуг оказалось больше, чем для сравнимых условий деформации Ст.25, а отдельные пятна не наблюдаются. Следовательно, дробление и рост микронапряжений происходит в данной стали более интенсивно, чем в углеродистой.

Полученные результаты выявляют некоторые детали деформирования углеродистой стали. При исследованных условиях деформации происходит раздробление исходных кристаллитов или их фрагментов на более мелкие фрагменты и дезориентация последних. При одинаковой степени деформации наиболее крупные и совершенные фрагменты наблюдаются после длительной горячей деформации, а наиболее мелкие и искаженные — после холодной. Уменьшение длительности растяжения при 450° усиливает дробление кристаллитов. Взаимная дезориентация фрагментов, а также общая область дезориентации в кристаллите возрастает с увеличением степени деформации, а при одинаковой степени деформации они тем больше, чем выше скорость деформирования и чем ниже температура. С другой стороны, упрочнение металлов также тем больше, чем выше скорость деформирования и степень деформации. Таким образом, меньшей дезориентации фрагментов соответствует и меньшее упрочнение стали.

Фрагменты, разумеется, в свою очередь, могут состоять из мозаичных

блоков, размельчающихся и дезориентирующихся при деформации. Дезориентация последних, в частности, может являться причиной тангенциального размытия пятен при повышении степени деформации.

При деформации до 15% и большой длительности растяжения при 450° не возникает существенных микронапряжений и блоки слабо измельчаются, о чем свидетельствует малое радиальное размытие пятен. Повышение скорости растяжения и понижение температуры приводит к увеличению микронапряжений, большему дроблению и дезориентации мозаичных блоков и увеличению объема граничных областей между фрагментами; на это указывает возрастание размытия пятен и дуг и сравнительное усиление фона последних. Эти эффекты незначительны при длительности растяжения в 4—15 час, но довольно велики при кратковременном «горячем» растяжении и еще более значительны при холодной деформации.

При малой скорости и малой степени деформации особенно заметна неоднородность деформации кристаллитов стали. Она значительно уменьшается при повышении скорости и степени деформирования.

При деформации сложного сплава наблюдается большее дробление фрагментов и бо́льшие микронапряжения, чем в чистых металлах. Так, если в опытах Келли с чистым железом [1] (примерно с тем же размером кристаллитов) разделение пятен в дугах на рентгенограммах наблюдалось после холодной деформации при $\varepsilon = 15\%$, то в Ст.25 подобное разделение пятен имеет место лишь после длительного растяжения при 450°, а для стали 35ХНМ оно не наблюдается даже после длительного растяжения при 500°.

Из полученных результатов следует, что в исследованном интервале скорости деформирования макроскопическая деформация стали при 450° сопровождается сдвиговым механизмом образования фрагментов. Диффузионная пластичность, возможно, играет существенную роль в этих условиях, но во всяком случае не является единственным и основным механизмом пластического деформирования при длительном растяжении.

Пластическое деформирование поликристаллов сопровождается процессами дробления областей двух типов по порядку своих размеров — измельчением фрагментов в кристаллитах и измельчением когерентно рассеивающих областей (блоков мозаики). Рентгенографические методы, основанные на определении ширины и формы размытой интерференционной линии при съемках в обычных пучках, не всегда улавливают процесс дробления кристаллитов на фрагменты, когда последние не столь дисперсны, чтобы вызвать дифракционное расширение. Указанные методы фиксируют лишь изменение мозаичной структуры.

**Цитированная литература**

1. Hirsch P. B., Akta Crystallogr., 5, 61 (1952); Ibid. Kelly A., 7, 554 (1954).
2. Мовчан Б. А., Заводск. лаборатория, 21, 699 (1955).
3. Касаткин Б. С., Мовчан Б. А., Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 5, 151 (1956).
4. Колонцова Е. В., Докл. АН СССР, 93, 795 (1953).
5. Ровинский Б. М., Рыбакова Л. М., Ж. техн. физ., 24, 1069 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

О. В. БОГОРОДСКИЙ

# К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВЕЛИЧИНЫ БЛОКОВ И МИКРОДЕФОРМАЦИЙ МЕТОДОМ ГАРМОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Гармонический анализ распределения интенсивности дифракционных линий является наиболее объективным методом определения величины блоков и микродеформаций. Этот метод позволяет изучать такие существенные детали внутризеренной структуры, как распределение микродеформации в некоторой области кристаллической решетки и распределение блоков мозаичной структуры кристаллов по их размерам. При наличии в образце анизотропии микродеформаций и неравноосных блоков метод гармонического анализа является единственно возможным для расчета этих величин.

Метод гармонического анализа имеет и свои недостатки. Если определение функции $f(x)$ общего физического уширения можно произвести с желаемой точностью, то разделение $f(x)$ на части $f_1(x)$ и $f_2(x)$, обусловленное величиной микродеформаций и блоков, является менее определенной задачей, при решении которой могут иметь место значительные (в пределах 300%) ошибки.

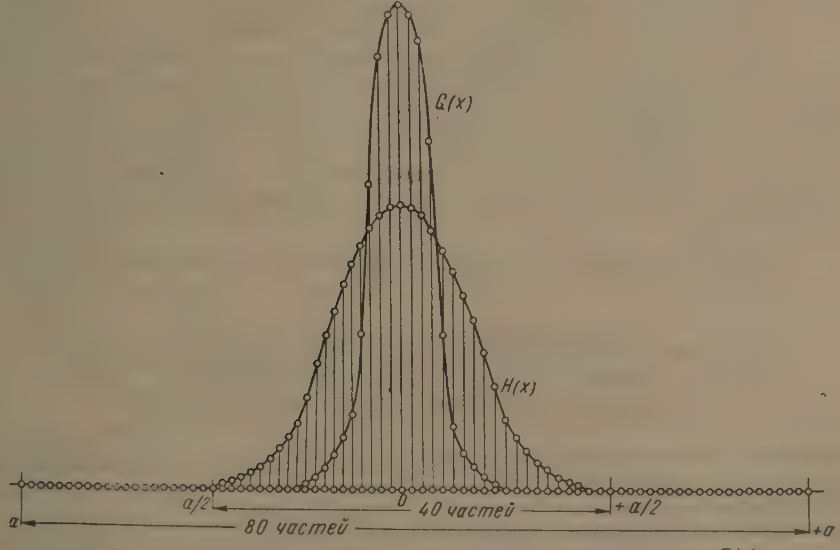



Рис 1 Изменение интервала разложения эталонного — $G(x)$— и уширенного — $H(x)$ — профилей линий

При использовании метода гармонического анализа применяют два способа разделения $f(x)$ на части $f_1(x)$ и $f_2(x)$ [1—3]. Первый способ основан на анализе формы кривой преобразования Фурье функции $f(x)$ и удобен тем, что для вычисления размера блоков и микродеформаций можно обойтись одной линией с индексами $(hkl)$.

Второй метод основан на исследовании величины коэффициентов Фурье функции $f(x)$ в зависимости от порядка отражения дифракционных линий одной и той же системы плоскостей. Если эксперимент позволяет получить 4—6 порядков отражения от плоскости $(hkl)$, то указанный способ разделения вполне себя оправдывает и является наиболее точным. При наличии же на рентгенограмме всего лишь двух порядков отражения ошибка в определении величины блоков и микродеформаций имеет величину того же порядка, что и при использовании первого метода. Однако лишь в исключительных случаях можно практически получить на рентгенограмме несколько порядков отражения, с достаточной точностью воспроизвести профили линий с большими порядками. Поэтому весьма существенно получить бо́льшую точность в определении величины блоков и микродеформаций при использовании первого метода.

В работе предлагается простой практический прием, позволяющий уточнить форму кривой преобразования Фурье функции $f(x)$ и в конечном счете более точно определить интересующие нас величины: размер блоков и величину микродеформаций.

Пусть имеются профили двух дифракционных линий: эталонной $G(x)$ и уширенной

$H(x)$ (рис. 1). Выберем интервал разложения в ряд Фурье так, чтобы интенсивность на концах обоих профилей равнялась нулю; интервал для обоих профилей должен быть одинаков. Разобьем его длину от $-a/2$ до $+a/2$ на $n$ равных частей (в нашем случае на 40; количество частей не имеет существенного значения). Разложим тем или иным способом оба профиля в ряд, вычислим коэффициенты $F_k$ функции $f(x)$ и получим графически зависимость $F_k$ от $k$.

Следует отметить, что для такой работы удобнее, по нашему мнению, применить шаблоны Германа, Лопшица [4] или других систем, нежели пользоваться методом «штрипсов». На рисунке 2, *а* показана такая кривая, построенная по шести первым полученным коэффициентам. Обычно при интервале, подобном указанному на рис. 1 получают 6—7 коэффициентов ряда, пригодных для дальнейшего исследования. Размер блока равен первой производной к кривой $F_k = F(k)$, взятой в точке $k = 0$. Поэтому, проводя касательную (рис. 2, *б*) в точке $k = 0$ к нашей кривой, получаем размер блока как отрезок, отсекаемый этой касательной на оси абсцисс. Легко видеть, что как при графическом построении кривой преобразования Фурье, так и при проведении касательной в точке $k=0$ допускается значительный произвол, что очень сильно сказывается на получаемых значениях определяемых нами величин.

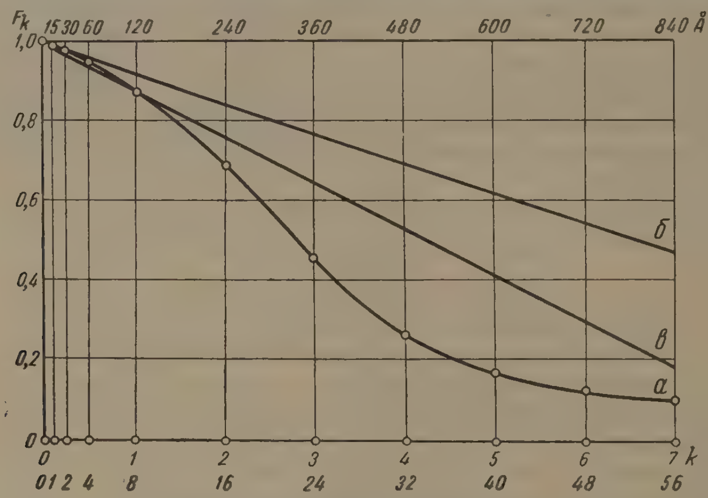



Рис. 2. *а* — Кривая преобразования Фурье $F = F(k)$; *б* — размер блока, определенный по шести коэффициентам, вычисленным в первом интервале разложения ($n = 40$); *в* — размер блока при восьмикратном увеличении интервала

Решение было бы более определенным, если бы мы имели на кривой преобразования Фурье большее число точек, особенно в области между $k = 0$ и $k = 1$. Это можно сделать следующим образом.

Увеличим длину интервала разложения вдвое: от $-a$ до $+a$, увеличим также вдвое число частей (рис. 1) и вычислим коэффициент $F_k$ при $k = 1$. Очевидно, что вычисленный нами коэффициент займет положение посредине между коэффициентами $k = 0$ и $k = 1$, полученными в первом интервале разложения, а его численное значение определит ход кривой $F_k = F(k)$ в этой точке. Еще раз увеличим интервал, теперь длина его будет $4a$ (число частей 160), и опять вычислим $F_k$ при $k = 1$ уже в учетверенном интервале. Получим коэффициент, лежащий между коэффициентами с $k = 0$ и $k = 1$, полученными во втором интервале разложения.

Этот процесс можно продолжать сколько угодно, но практически следует остановиться на трех-четырех таких операциях, поскольку дальнейшее уточнение кривой лежит в пределах ошибок в экспериментальном определении профилей линий. Показанная на рис. 2 кривая *а* получена таким способом.

Новые коэффициенты можно обозначать дробным порядком или же оставить их целыми, соответственно увеличив порядок остальных. По опыту наших работ [2] при использовании этого приема получается существенное уменьшение ошибки в определении размеров блоков и величины микродеформаций.

## Цитированная литература


1. Warren B. E., Averbach, J. Appl. Phys., 21, 195 (1950).
2. Богородский О. В., Уманский Я. С., Изв. АН СССР. Серия физ., 2[0], 92 (1956).
3. Schoening F. R. L., Acta Metallurgica, 9, 510 (1956).
4. Смирнов В. И., Курс высшей математики, т. II. — 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. В. ГЕЙЧЕНКО, В. М. ДАНИЛЕНКО, М. А. КРИВОГЛАЗ, З. А. МАТЫСИНА и А. А. СМИРНОВ

# К ТЕОРИИ ДИФФУЗНОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ И МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ СПЛАВАМИ

Изучение диффузного рассеяния различного типа волн кристаллической решеткой сплава дает возможность определить характер расположения атомов различных сортов в узлах и междоузлиях кристаллической решетки и, тем самым, исследовать микронеоднородности состава, влияющие на многие практически важные свойства сплавов, а также играющие существенную роль при образовании высокодисперсной структуры, в ряде случаев определяющей жаропрочность сплавов.

При рассеянии рентгеновых лучей и медленных нейтронов кристаллической решеткой твердого тела в определенных условиях следует ожидать одинаковых закономерностей, так как в этих случаях мы имеем дело с рассеянием соответствующих волн. Поэтому может быть получена общая формула, из которой при использовании соответствующих «атомных факторов рассеяния» для частных случаев рентгеновых лучей и медленных нейтронов получаются формулы, дающие интенсивность их рассеяния. При этом будет приниматься во внимание лишь рассеяние на неоднородностях концентрационного типа, связанное с беспорядком в распределении атомов на узлах и в междуузлиях геометрически идеальной кристаллической решетки.

Указанного типа рассеяние исследовалось ранее в ряде частных случаев.

Целью данной работы был вывод формул [1—3] для вероятности рассеяния волн в общем случае твердых растворов различных структур с любым числом компонентов, имеющих в неупорядоченном состоянии любую кристаллическую решетку типа Бравэ, любой состав и дальний порядок, при учете корреляции в замещении узлов и междуузлий кристаллической решетки атомами разного сорта во всех координационных сферах.

Исходная формула для интенсивности диффузного рассеяния рентгеновых лучей и основной части диффузного рассеяния нейтронов может быть записана в виде:

$$S = \sum_{s,\, s'=1}^{N} \sum_{\varkappa,\, \varkappa'=1}^{\mu} (F_{s\varkappa} - \overline{F}_{\varkappa})(F^{*}_{s'\varkappa'} - \overline{F}^{*}_{\varkappa'}) \exp\,[i\mathbf{q}\,(\mathbf{R}_{s\varkappa} - \mathbf{R}_{s'\varkappa'})]; \quad (1)$$

здесь $F_{s\varkappa}$ — «атомный фактор рассеяния» атома, находящегося в узле номера $\varkappa$ $s$-й элементарной ячейки, $\overline{F}_{\varkappa}$ — средний атомный фактор по узлам соответствующего сорта; $\mathbf{R}_{s\varkappa}$ — вектор, определяющий положение указанного узла; $\mathbf{q}$ — разность волновых векторов, характеризующих рассеянную и падающую волны; $N$ — число элементарных ячеек в кристалле, $\mu$ — число узлов в элементарной ячейке.

В случае рентгеновых лучей $F_{s\varkappa}$ является обычным атомным фактором их рассеяния; при рассеянии нейтронов $F_{s\varkappa}$ является средним значением по изотопам того элемента, атом которого занимает узел $s\varkappa$, величины, характеризующей не зависящую от направлений спинов нейтрона и ядра часть энергии взаимодействия нейтрона с ядром [1].

В случае рассеяния нейтронов нужно еще учитывать некоторые специфические эффекты, которые не имеют аналогии при рассеянии рентгеновых лучей и дают добавочные слагаемые к уравнению (1), приводящие к не зависящему от угла рассеяния фону.

Формула (1) для $S$ может быть представлена в виде двух слагаемых $S_1$ и $S_2$, состоящих соответственно из диагональных и недиагональных членов суммы:

$$S = S_1 + S_2. \quad (2)$$

Вычисление $S_1$ и $S_2$ приводит к следующим результатам для сплавов, имеющих в неупорядоченном состоянии решетку Бравэ:

$$S_1 = N \sum_{L=1}^{Q} \lambda_L \sum_{\substack{\alpha,\, \alpha'=1 \\ (\alpha<\alpha')}}^{\zeta} p_{\alpha}^{L} p_{\alpha'}^{L} \Delta_{\alpha\alpha'}, \quad (3)$$

где $p_{\alpha}^{L}$ — априорные вероятности замещения узлов сорта $\alpha$ атомами сорта $L$, $\lambda_L$ — число узлов сорта $L$ в элементарной ячейке и

$$\Delta_{\alpha\alpha'} = |F_{\alpha} - F_{\alpha'}|^2, \tag{4}$$

причем $F_{\alpha}$ равно значению $F_{s\varkappa}$, что соответствует случаю, когда узел $s\varkappa$ занят атомом $\alpha$.

$$S_2 = -\frac{N}{2} \sum_{\substack{\alpha, \alpha'=1 \\ (\alpha<\alpha')}}^{\zeta} \Delta_{\alpha\alpha'} \sum_{L=1}^{Q} \sum_{\varkappa_L=1}^{\lambda_L} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{L'=1}^{Q} [\varepsilon_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho_l) + \varepsilon_{\alpha'\alpha}^{LL'}(\rho_l)] \sum_{m_{lL'}=1}^{Z_{lL'}} \cos q\vec{\rho}_{m_{lL'}}; \tag{5}$$

здесь

$$\varepsilon_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho) = p_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho) - p_{\alpha}^{L} p_{\alpha'}^{L'} \tag{6}$$

являются параметрами корреляции; $p_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho)$ — апостериорная вероятность нахождения атомов $\alpha$ и $\alpha'$, соответственно, в узлах сорта $L$ и $L'$, отстоящих на расстоянии $\rho$; $\varkappa_L$ — номер узла сорта $L$ в элементарной ячейке; $\rho_l$ — радиус $l$-й координационной сферы; $\rho_{m_{lL'}}$ — вектор, проведенный из центрального узла (сорта $L$ и номера $\varkappa_L$) в узел номера $m_{lL'}$ (сорта $L'$, $l$-й координационной сферы) и $Z_{lL'}$ — число узлов сорта $L'$ в $l$-й координационной сфере, проведенной вокруг узла сорта $L$, номера $\varkappa_L$ какой-либо из элементарных ячеек.

Соответствующие общие формулы для сплавов внедрения имеют более громоздкий вид (см. [2]) и здесь не выписаны.

Были также найдены формулы для интенсивности диффузного рассеяния в случае кристаллов, не имеющих в неупорядоченном состоянии решетку типа Бравэ. Так, для бинарных упорядочивающихся сплавов с гексагональной кристаллической решеткой типа AB и $AB_3$ формулы для $S_1$ имеют вид (3), а для $S_2$ принимают следующий вид [3]:

$$S_2 = -2N\Delta_{AB}[(\varepsilon_{AB}^{11} + \varepsilon_{AB}^{22})(\cos \mathbf{qa}_1 + \cos \mathbf{qa}_2 + \cos(\mathbf{qa}_1 + \mathbf{qa}_2)) +$$
$$+ 2\varepsilon_{AB}^{12} \cos\frac{\mathbf{qc}}{2}\left(\cos\frac{\mathbf{qa}_1 + \mathbf{qa}_2}{3} + 2\cos\frac{\mathbf{qa}_1 + \mathbf{qa}_2}{2}\cos\frac{\mathbf{qa}_1 - \mathbf{qa}_2}{6}\right)\Bigg] \tag{7}$$

для сплавов AB и

$$S_2 = -8N\Delta_{AB}(\varepsilon_{AB}^{12} + \varepsilon_{AB}^{22})\Bigg[\cos \mathbf{qa}_1 + \cos \mathbf{qa}_2 + \cos(\mathbf{qa}_1 + \mathbf{qa}_2) +$$
$$+ \cos\frac{\mathbf{qc}}{2}\left(\cos\frac{\mathbf{qa}_1 + \mathbf{qa}_2}{3} + 2\cos\frac{\mathbf{qa}_1 + \mathbf{qa}_2}{2}\cos\frac{\mathbf{qa}_1 - \mathbf{qa}_2}{6}\right)\Bigg] \tag{8}$$

для сплавов $AB_3$. Здесь корреляция учтена только в первой координационной сфере; $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{c}$ являются основными векторами решетки, которые выбраны так, что угол между векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ равен 120°, вектор $\mathbf{c}$ перпендикулярен к $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ и $a_1 = a_2 = \sqrt{3/8}\, c$.

Как видно из приведенных формул, угловая зависимость распределения интенсивности фона получается более сложной, чем, например, для объемноцентрированной и гранецентрированной кубических решеток. Формулы могут быть обобщены на случай многокомпонентных сплавов, а также выписаны с учетом корреляции в следующих координационных сферах.

Если корреляция в сплаве значительна, то наряду с $S_1$ следует учитывать и $S_2$. При этом параметры корреляции можно или приближенно найти как функции состава и температуры, пользуясь тем или иным вариантом теории упорядочения, или рассматривать их как эмпирические константы, характеризующие состояние кристалла. В этом последнем случае они (или некоторые их комбинации) могут быть определены из сравнения наблюдаемого на опыте распределения интенсивности фона рассеянных волн какого-либо типа с полученными формулами. После этого константы могут быть использованы для расчета интенсивности рассеяния волн других типов.

В случае бинарных кристаллов определенные комбинации параметров корреляции могут быть получены при помощи преобразования Фурье интенсивности фона.

Для неупорядоченного бинарного сплава параметры корреляции таким путем были рассчитаны в ряде работ (см., например, [4]). Здесь дан метод определения их для упорядочивающихся сплавов замещения, а также для сплавов внедрения. Для

упорядоченных сплавов замещения расчет приводит к формуле:

$$\sum_{L=1}^{Q}\sum_{\varkappa_L=1}^{\lambda_L} \varepsilon_{AB}^{LL'}(\rho_L) =$$

$$= -\frac{1}{N}\int_0^1\int_0^1\int_0^1 \frac{S(x, y, z)}{\Delta_{AB}} \exp\left[-2\pi i\,(x\nu_{1m_{lL'}} + y\nu_{2m_{lL'}} + z\nu_{3m_{lL'}})\right] dx\,dy\,dz; \qquad (9)$$

здесь $x$, $y$ и $z$ — коэффициенты разложения $\mathbf{q}$ по векторам обратной решетки Бравэ, $\nu_{1m_{lL'}}$, $\nu_{2m_{lL'}}$ и $\nu_{3m_{lL'}}$ — целочисленные коэффициенты разложения $\vec{\rho}_{m_{lL'}}$ по векторам решетки неупорядоченного сплава. Величина, стоящая в левой части формулы (9), которая, как видно из этой же формулы, может быть определена по найденному экспериментально $S$, характеризует корреляцию в кристалле и не зависит от природы рассеиваемой волны.

Для неупорядоченного сплава АВ с небольшим количеством внедренных атомов С формула для определения параметров корреляции $\varepsilon_{AC}(\rho_l) = -\varepsilon_{BC}(\rho_l)$ имеет вид:

$$\varepsilon_{AC}(\rho_l) = \frac{1}{4N}\int_0^1\int_0^1\int_0^1 \frac{S'(x, y, z)}{(F_A - F_B)\,F_C^* + (F_A^* - F_B^*)\,F_C} \times$$

$$\times \exp\left[-2\pi i\,(x\nu_{1m_l} + y\nu_{2m_l} + z\nu_{3m_l})\right] dx\,dy\,dz, \qquad (10)$$

где $S'$ — часть фона, связанная с корреляцией между узлами и междуузлиями, которая в некоторых случаях может быть выделена из общего фона [2]. Знание параметров корреляции дает возможность сделать заключение о характере размещения атомов какого-либо сорта вокруг атома данного сорта.

В заключение приведем выражение для интенсивности фона на дебаеграмме, полученное в общем случае многокомпонентного упорядочивающегося сплава любого состава, имеющего в неупорядоченном состоянии любую кристаллическую решетку типа Бравэ. При соответствующем усреднении выражение для $S_1$ не изменяется, а формула для $S_2$ примет следующий вид:

$$S_2 = -\frac{N}{2}\sum_{\substack{\alpha,\,\alpha'=1\\(\alpha<\alpha')}}^{\zeta} \Delta_{\alpha\alpha'} \sum_{L=1}^{Q}\sum_{\varkappa_L=1}^{\lambda_L}\sum_{l=1}^{\infty}\sum_{L'=1}^{Q} Z_{lL'}\left[\varepsilon_{\alpha\alpha'}^{LL'}(\rho_l) + \varepsilon_{\alpha'\alpha}^{LL'}(\rho_l)\right]\frac{\sin q\rho_{m_{lL'}}}{q\rho_{m_{lL'}}}. \qquad (11)$$

Модуль вектора $\mathbf{q}$ равен $q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$, где $2\theta$ — угол рассеяния излучения с длиной волны $\lambda$.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

## Цитированная литература

1. Даниленко В. М., Кривоглаз М. А., Матысина З. А., Смирнов А. А., Физ. металлов и металловедение, 4, 28 (1957).
2. Гейченко В. В., Смирнов А. А., Докл. АН УССР, 5, 470 (1957).
3. Даниленко В. М., Матысина З. А., Укр. фіз ж.,3, 743 (1958).
4. Cowley J. J. M., Appl. Phys., 21, 24 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

М. М. БОРОДКИНА, Е. И. ДЕТЛАФ и Я. П. СЕЛИССКИЙ

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ ВОЗВРАТА, РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И УПОРЯДОЧЕНИЯ В СПЛАВАХ Fe-Co и Ni-Fe

Повышение свободной энергии сплава при холодной деформации, как известно обусловлено искажениями решетки, напряжениями II рода и увеличением поверхност ной энергии вследствие дробления зерен и блоков мозаики. При холодной деформаци упорядочивающегося сплава свободная энергия, кроме того, повышается на величину энергии упорядочения, которая может значительно превосходить повышение энергии обычное для неупорядоченных твердых растворов. Очевидно, что для данного ряда твер дых растворов наибольшее повышение свобод ной энергии должно иметь место у сплава сте хиометрического состава. По мере концент рационного разупорядочения это повышени энергии по обе стороны от стехиометрическог состава должно спадать. Эти соотношени показаны на рис. 1. Здесь в ряду тверды растворов компонентов A и B имеется упоря дочивающийся сплав AB. В случае холодно деформации свободная энергия $E_0$ твердог раствора, состав которого значительно отли чается от AB, увеличивается на величину $\Delta E_m$, обусловленную такими же причинами что и в случае чистого металла. В случа сплава стехиометрического состава AB к это величине добавляется изменение свободно энергии $\Delta E_n$, обусловленное разупорядоче нием сплава. Таким образом, изменение энер гии упорядоченного сплава AB при холодно деформации будет

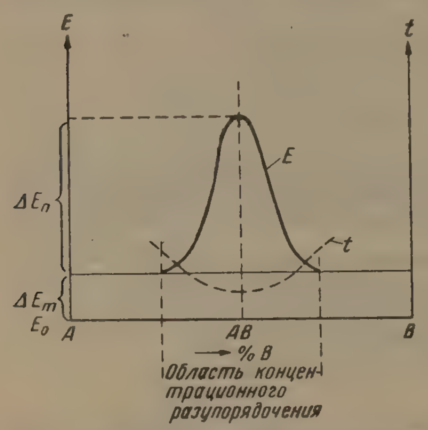



Рис. 1. Изменение свободной энергии $E$ при холодной деформации упорядоченных твердых растворов компонент A и B. $\Delta E_n$ — изменение свободной энергии, обусловленное разупорядочением сплава, $t$ — время отжига

$$\Delta E_{\text{хд}} = \Delta E_m + \Delta E_n,$$

а изменение энергии сплавов, составы кото рых лежат в области концентрационног разупорядочения, будет иметь промежуточно значение между $\Delta E_m$ и $\Delta E_m + \Delta E_n$.

По этой причине холоднодеформированный сплав стехиометрического состав будет термодинамически наименее устойчивым в данном ряду твердых растворов Естественно поэтому ожидать, что температурно-временные условия возврат сплава стехиометрического состава должны отличаться от таких условий дл других сплавов данного ряда твердых растворов. Упорядочение в это случае должно наблюдаться при более низких температурах, чем в случае недеформи рованного сплава. Возврат и упорядочение оказываются взаимосвязанными в том смыс ле, что упорядочение само по себе должно приводить к устранению искажений и сня тию напряжений, вызванных холодной деформацией. В связи с этим у сплавов стехио метрического состава все внешние проявления возврата (в том числе изменение рентге новской картины) должны наблюдаться при более низких температурах отжига при более коротких выдержках.

Поскольку холоднодеформированный сплав будет упорядочиваться в процесс низкотемпературного отжига, при более высоких температурах должно иметь мест определенное соотношение между степенью упорядоченности и условиями рекристал лизации. С увеличением степени порядка силы междуатомной связи возрастают приобретая максимальное значение при достижении сплавом равновесного состоя ния. Соответственно возрастает энергия активации процесса диффузионного пере мещения, необходимого для рекристаллизации. Вследствие того, что в рассматривае мой системе твердых растворов при отходе от стехиометрического состава имеет мес то концентрационное понижение степени порядка, энергия активации диффузии необходимой для рекристаллизации, будет иметь максимум при стехиометрическом составе, убывая по обе стороны от него.

| Режим отжига | Co, % | | |
|---|---|---|---|
| | 42 | 50 | 65 |
| 650°—2 ч | | | |
| 650°—4 ч | | | |
| 650°—8 ч | | | |
| 700°—5 мин | | | |
| 700°—15 мин | | | |
| 700°—1 ч | | | |
| 700°—8 ч | | | |
| 800°—15 мин | | | |
| 800°—30 мин | | | |

Рис. 3. Рентгенограммы холоднодеформированных сплавов Fe-Co с 42,50 и 65% Co после различной термообработки, полученные методом съемки «на просвет»

| ра отжига, (выдержка 2 час) | Ni % | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 65 | 70 | 75 | 80 | 100 |
| 350° | | | | | |
| 375° | | | | | |
| 460° | | | | | |
| 470° | | | | | |
| 480° | | | | | |
| 500° | | | | | |
| 530° | | | | | |
| 540° | | | | | |
| 550° | | | | | |
| 570° | | | | | |

Рис. 4 Рентгенограммы холоднодеформированных сплавов с Ni-Fe 65, 70, 75, 80 и 100% Ni
различной термообработки, полученные методом съемки «на просвет»

Таким образом, зависимость температуры начала рекристаллизации от состава сплава должна иметь максимум в области стехиометрического состава. Учитывая также сказанное выше о ходе возврата, можно ожидать, что температурный интервал между началом возврата и началом рекристаллизации будет иметь наибольшую протяженность у сплава стехиометрического состава.

В настоящей статье приводятся результаты рентгенографического исследования температурно-временных условий возврата в сплавах Fe - Co и начальных стадий рекристаллизации в сплавах Fe - Co и Ni - Fe.

Для качественной характеристики развития процессов возврата и рекристаллизации по рентгенограммам были выбраны условные признаки. Начало возврата, связанное со снятием напряжений II рода и искажений III рода, должно характеризоваться уменьшением ширины полосы, образованной слиянием линий дублета, и увеличением ее интенсивности. Медленное снятие напряжений может происходить уже при низкой температуре, вследствие чего трудно отметить начало процесса. Поэтому в качестве признака I, характеризующего начальную стадию возврата, было выбрано появление максимумов на микрофотометрической кривой $K_\alpha$-дублета.

Рис. 2. Микрофотометрические кривые рентгенограмм сплавов, отожженных при 400° в течение 30 мин

В случае окончания возврата напряжения II рода, вызванные холодной деформацией, должны быть полностью сняты. Признаком II, условно характеризующим окончание процесса возврата, было полное разрешение $K_\alpha$-дублета, при котором на микрофотометрической кривой отчетливо выявлялись максимумы интенсивности, соответствующие отдельным линиям. В этом состоянии величина зерен и блоков мозаики в среднем не должна превышать $10^{-4}$ см.

Начало рекристаллизации характеризовалось возникновением зерен, размеры которых были больше $10^{-4}$ см. Этому соответствовал признак III — нарушение сплошности линий, появление отдельных интерференционных пятен.

Дальнейшее развитие собирательной рекристаллизации в стадии, когда зерна достигали размеров, превышающих $10^{-3}$ см, характеризовалось признаком IV — полным нарушением сплошности линий: в этом случае на местах линий обнаруживались только отдельные интерференционные пятна.

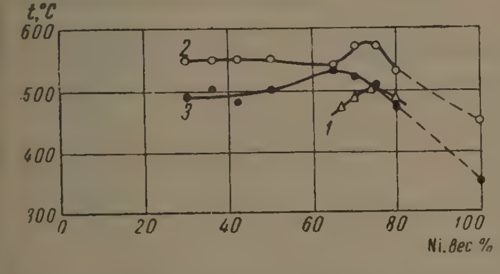



Рис. 5. Граница перехода порядок — беспорядок в сплавах Ni-Fe по данным [5] (*1*) и температуры начальных стадий рекристаллизации, установленные рентгенографически (*2* и *3*)

Рентгенограммы для исследования возврата были сняты в камерах РКЭ на излучении Co при вращении образца. Для исследования рекристаллизации получены рентгенограммы в камерах КРОС без вращения на излучении Co, а также рентгенограммы «на просвет» в текстурных камерах на излучении Mo.

На рис. 2 сопоставлены микрофотометрические кривые для сплавов с 42, 50 и 65% вес Co, отожженных при 400° в течение 30 мин. На кривой для сплава с 50% Co максимумы выражены вполне отчетливо, на кривой для сплава с 42% Co — с несколько меньшей резкостью, тогда как для сплава с 65% Co максимумы вовсе не обнаруживаются.

Ускоренный ход возврата в сплаве с 50% Co может быть лучше виден из диаграммы, в которой по оси ординат отложена выдержка при отжиге 350°, необходимая для появления максимумов на микрофотометрических кривых сплавов с различным содержанием Co, отсчитываемым по оси абсцисс.

Особенность рекристаллизации сплава стехиометрического состава хорошо видна из результатов, полученных методом съемки «на просвет». На рис. 3 представлена серия соответствующих рентгенограмм. В деформированном состоянии образцы имели резко выраженную текстуру. Текстура деформации полностью исчезает и заменяется дискретными интерференционными пятнами от отдельных зерен в сплаве с 42% Co при отжиге 700° (15 мин), в сплаве с 65% Co при отжиге 700° (5 мин), тогда как в сплаве с 50% Co остатки текстуры деформации не исчезают полностью даже при отжиге 800° (1 час).

Результаты исследования рекристаллизации сплавов Fe-Co сопоставлялись с границами превращений, обнаруженными Масумото, Саито и Шинодзаки [1] методом измерений теплоемкости. Установлено, что найденные рентгенографически температурные границы начальных стадий рекристаллизации проходят через максимум в районе сплава стехиометрического состава. Следует также отметить, что температуры начала рекристаллизации мало отличаются от температур перехода порядок — беспорядок

В сплавах с 35, 43 и 50% Co ход возврата отличается от описанного для сплава с 65% Co. Так, например, для сплава с 35% Co при отжиге 500° максимумы $K_{\alpha_1}$ и $K_{\alpha_2}$ проявляются после 30 мин выдержки; при дальнейшем увеличении выдержки ширина дублета снова несколько возрастает, а впадина между максимумами сглаживается. Аналогичный эффект наблюдается и при отжиге 600°. Никаких признаков рекристаллизации при этом не наблюдается. При отпуске 700° возврат заканчивается и обнаруживаются признаки начальной стадии рекристаллизации.

Подробное исследование температурной области эффекта повторного размытия показало, что она совпадает с границей низкотемпературного превращения *c* по Масумото, Саито и Шинодзаки [1]. Дилатометрическим исследованием и измерениями электрического сопротивления, выполненными Кадыковой [2] и Зуевой [3] в нашей лаборатории, а также измерениями электрического сопротивления, теплоемкости, теплоты превращения и магнитных свойств, выполненными Иокояма [4], показано, что в области температур повторного размытия дублета имеет место изменение всех указанных свойств. Непосредственные структурные исследования этого превращения пока еще отсутствуют и природа его неизвестна.

На рис. 4 представлена серия рентгенограмм, показывающих ход рекристаллизации в сплавах Ni-Fe. На рис. 5 найденные рентгенографически границы начальных стадий рекристаллизации сопоставлены с температурной границей перехода порядок — беспорядок, полученной Шевенаром и Жоссо [5] дилатометрическим методом. Можно видеть, что обе кривые, характеризующие температуру рекристаллизации, имеют максимумы. Максимум верхней кривой, описывающей в большей степени ход собирательной рекристаллизации, находится в области стехиометрического состава.

Интересно отметить, что сплав с 65% Ni характеризуется наиболее быстрым протеканием процесса рекристаллизации, но текстура рекристаллизации в этом сплаве отсутствует.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Masumoto H., Saito H., Shinozaki M., Sc. Rep. Res. Inst. Tohoku. Univ., 6, *6*, 523 (1954).
2. Кадыкова Г. Н., Селисский Я. П., Сб. тр. Центр. ин-та черной металлургии, вып. 21 (1959).
3. Зуева М. В., Исследование превращений в сплавах Fe-Co. Дипломная работа. — ЦНИИЧМ, 1958.
4. Jokoyama T., J. Japan Inst. Metals, **20**, *11*, 644 (1956).
5. Chevenard P., Josso E., C. r. Acad. Sci., **233**, 539 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. И. ЗАХАРОВА и И. Б. МОГАРЫЧЕВА

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ МЕДЬ-ОЛОВО

В литературе имеется большое количество работ по изучению механизма распада пересыщенных твердых растворов. Особенно много исследований было проведено по изучению распада твердого раствора в алюминиевых сплавах. При этом было установлено, что в сплавах Al - Cu [1, 2], Al-Ag [3], Al-Zn [4] и других в начальной стадии распада образуются зоны Гинье—Престона, имеющие когерентную связь с решеткой матрицы. В других сплавах, например в сплавах Al-Cu-Mg [5], новая фаза образуется сразу в виде трехмерных кристаллов.

В работах по исследованию эвтектоидного превращения в сплавах изучались фазовый состав продуктов превращения, последовательность выделения фаз и их ориентировка [6—10]. Цель данной работы состояла в изучении механизма начальной стадии эвтектоидного превращения и превращения $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ в сплавах Cu-Sn.

Как показали работы Исаичева и Курдюмова [6, 7], в сплавах Cu-Sn при содержании олова от 25,0 до 28,0$\%_{вес}$ можно получить путем закалки при комнатной температуре $\beta$-фазу с неупорядоченным расположением атомов. При температуре 700° $\beta$-фаза, по данным высокотемпературного рентгеновского исследования Гендуса и Кнодлера [11], имеет место упорядоченное расположение атомов.

В данной работе были изготовлены сплавы меди с 25,5; 27,8 и 30,5$\%_{вес}$ олова. Из всех сплавов были получены монокристаллы и исследовалась их структура непосредственно после закалки с 600°. Кроме того, был изготовлен монокристалл сплава Cu с 32,6$\%_{вес}$Sn ($\gamma$-фаза). Сплав Cu с 27,8$\%_{вес}$ Sn использовался для излучения эвтектоидного превращения при температурах отпуска 350° и 400°, сплав Cu с 25,5$\%_{вес}$ Sn — для изучения превращения $\beta \rightarrow \beta + \alpha$ при температуре 550°. Исследование проводилось методом дифракции рентгеновых лучей в неподвижном монокристалле и методом колебания кристалла на смешанном и монохроматизированном излучении молибдена при напряжении 40 kV. Монохроматизация излучения достигалась отражением от плоского кристалла пентаэритрита. При сьемке рентгенограмм колебания применялся циркониевый фильтр.

Исследование структуры закаленных с 600° сплавов меди с 25,5; 27,8 и 30,5$\%_{вес}$ олова производилось путем сьемки лауэграмм с монокристаллов этих сплавов, ориентированных осью четвертого порядка параллельно лучу (рис. 1, 2).

На рис. 3 представлена лауэграмма монокристалла $\gamma$-фазы, ориентированного осью четвертого порядка параллельно лучу.

Как видно из рис. 1, на рентгенограмме сплава меди с 25,5$\%_{вес}$ олова имеются четкие дифракционные максимумы $\beta$-фазы и небольшое количество слабых диффузных максимумов (обозначенных $\gamma$), совпадающих по положению с наиболее интенсивными максимумами низкотемпературной $\gamma$-фазы. Следовательно, в этом сплаве $\beta$-фаза сохраняется после закалки, но обнаруживаются дифракционные эффекты начальной стадии выделения $\gamma$-фазы. Это выделение происходит или в процессе закалки, или при комнатной температуре во время экспонирования рентгенограммы. В сплаве меди с 27,8$\%_{вес}$ олова (рис. 2) дифракционные эффекты, указывающие на выделение $\gamma$-фазы, проявляются значительно сильнее. Число и интенсивность максимумов, соответствующих по положению максимумам $\gamma$-фазы, на рентгенограмме значительно больше, и они более четкие. Кроме того, на рентгенограмме имеются слабые зональные штрихи, характерные для начальной стадии распада твердого раствора. В сплаве меди с 30,5$\%_{вес}$ олова $\beta$-фаза в значительной степени распадается уже в процессе закалки. На рентгенограмме получается дифракционная картина, совпадающая с лауэграммой $\gamma$-фазы. Рентгенограмма монокристалла сплава меди с 32,6$\%_{вес}$ олова применялась в качестве эталона расположения дифракционных максимумов низкотемпературной $\gamma$-фазы при выявлении картины начальной стадии эвтектоидного распада $\beta$-фазы. На рис. 3 кружками отмечены максимумы $\gamma$-фазы, появляющиеся в закаленных сплавах с 25,5 и 27,8$\%_{вес}$ олова.

Эвтектоидное превращение $\beta$-фазы в сплаве меди с 27,8$\%_{вес}$ олова изучалось после отпуска при температуре 350° от 1 до 30 мин и при 400° от 30 сек до 2150 час. Изменение структуры после различного времени отпуска изучалось по лауэграммам при двух ориентировках кристалла. При одной ориентировке кристалл устанавливался параллельно лучу осью $[001]_{\beta}$, при другой — осью $[011]_{\beta\text{-фазы}}$.

На рис. 2 и 4 представлены рентгенограммы закаленного сплава меди с 27,8$\%_{вес}$ олова в двух указанных ориентировках. После 1 мин отжига при 350° дифракционная картина сильно меняется: на рентгенограмме появляется много новых, сравнительно четких максимумов, совпадающих по положению с максимумами γ-фазы. В то же время некоторые максимумы β-фазы размываются и ослабляются, а другие полностью исчезают вследствие деформации матрицы. Кроме того, увеличиваются число и интенсивность зональных штрихов [12]. После 10 мин отжига при 350° на рентгенограммах появляются новые дифракционные эффекты в виде пар максимумов, соединенных сплошной полосой слабой интенсивности. Их появление связано с начальной стадией выделения α-фазы. При увеличении времени отжига при 350° до 30 мин дифракционные эффекты выделения α-фазы становятся более интенсивными. На лауэграмме (рис. 5) и рентгенограмме на монохроматизированном излучении (рис. 6), благодаря ориентировке осью $[011]_\beta$, параллельно лучу и взаимной ориентировке α- и β-фаз, выявляются почти неискаженные кольцевые участки плоскостей обратной решетки (111) α-фазы. Вычисление координат в обратной решетке для отмеченных стрелками максимумов рис. 5 и 6 дает совпадение с узлами обратной решетки α-фазы, ориентированной двумя способами относительно β-фазы:

$$1.\ (111)_\alpha \parallel (110)_\beta \quad [110]_\alpha \parallel [111]_\beta \qquad 2.\ (111)_\alpha \parallel (110)_\beta \quad [101]_\alpha \parallel [111]_\beta$$

После 30 мин отжига при 350° увеличивается число максимумов γ-фазы; в то же время те максимумы β-фазы, которые после отжига в течение 2 мин размывались и ослаблялись, становятся снова четкими. Так как решетка γ-фазы является сверхструктурой β с периодом $a_\gamma = 6a_\beta$, то все максимумы β-фазы совпадают с максимумами γ-фазы. Поэтому четкие максимумы, которые были ослаблены и размыты после 1 и 2 мин отпуска, следует интерпретировать после 30 мин отпуска как максимумы не β-фазы, а γ-фазы, образовавшейся за это время в достаточном количестве.

Отжиг сплава при 400° в течение 30 сек, 20 мин, 2 и 6 час приводит к результатам, совпадающим с полученными после кратковременных отжигов при 350°. Различие заключается только в более быстром протекании процесса. Первые признаки появления α-фазы наблюдаются при 350° через 10 мин, а при 400° — через 5 мин.

После 11 час отжига при 400° все максимумы γ-фазы, включая и те из них, которые совпадают с максимумами β-фазы, становятся четкими. В дифракционных эффектах α-фазы после 11,53 и 152 час отжига при 400° наблюдается перераспределение интенсивности вдоль полосы, соединяющей пару максимумов, что особенно хорошо видно при ориентировке кристалла осью второго порядка β-фазы параллельно лучу. После 513 час отжига это перераспределение интенсивности заканчивается, образуются текстурные максимумы.

Таким образом, в начальной стадии выделения α-фазы пары максимумов, соединенные полосой слабой интенсивности, на рентгенограммах рис. 5 и 6 соответствуют двум строгим кристаллографическим ориентировкам кристаллов α-фазы: $[110]_\alpha \parallel [111]_\beta$ и $[101]_\alpha \parallel [111]_\beta$ в каждой из плоскостей решетки β-фазы типа (110). Перераспределение интенсивности вдоль полосы, соединяющей максимумы, происходит за счет выделения на более поздних стадиях кристаллов α-фазы, ориентированных в непрерывном интервале между двумя строгими кристаллографическими ориентировками, что и приводит к образованию максимумов текстуры с рассеянием $\Delta\alpha = 10°$.

Дальнейший отжиг при 400° до 152 час приводит к появлению на рентгенограммах большого количества мелких максимумов от рекристаллизованных зерен при сохранении симметрии прежней дифракционной картины. После 2150 час отжига вследствие более полной рекристаллизации симметрия дифракционной картины нарушается.

Исследование начальной стадии эвтектоидного превращения в сплавах меди с 27,8$\%_{вес}$ олова после 2 мин отжига при 350° производилось также методом анализа формы и расположения областей аномального рассеяния в пространстве обратной решетки β-фазы [13]. Кристалл ориентировался направлением $[100]_\beta$ параллельно оси вращения гониометрической головки. При поворотах кристалла последовательно на 2° ÷ 5° от исходной ориентировки параллельно лучу $[001]_\beta$ до ориентировки параллельно лучу $[011]_\beta$ выявились две группы максимумов, сохраняющихся на рентгенограммах в сравнительно большом интервале углов поворота кристалла (12° ÷ 18°). Максимумы *1*, *2*, *3*, *4*, *5* и *6* (рис. 7) при построении областей аномального рассеяния в пространстве обратной решетки дают штабы, параллельные направлению $[010]_\beta$ [12]. Эта группа максимумов сохраняется на рентгенограммах при повороте кристалла в интервале углов, включающем ориентировку $[001]_\beta$ параллельно лучу. Максимумы *7*, *8*, *9* (рис. 6) сохраняются на рентгенограммах в интервале углов поворота, включающем ориентировку $[011]_\beta$ параллельно лучу, и в пространстве обратной решетки дают штабы, параллельные $[01\bar{1}]_\beta$ [12]. После 30 мин отжига при 350° области аномального рассеяния, построенные по смещению максимумов *5*, *6*, *7*, *8* и *9*, становятся короче. Максимумы

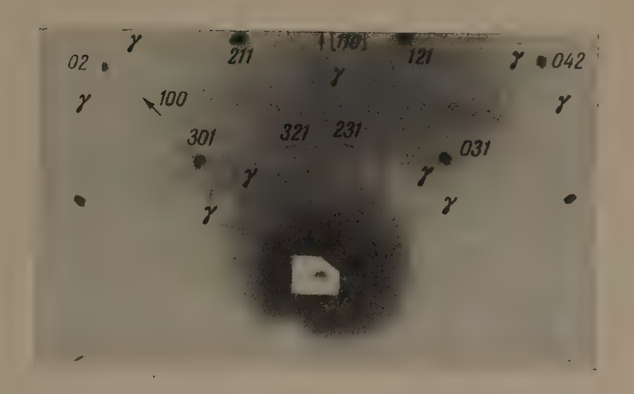



Рис. 1. Сплав Cu + 25,5%$_{вес}$ Sn. Ось $[001]_{\beta\text{-фазы}}$ параллельна лучу. Закалка с 600°. Смешанное излучение $K_\alpha$ Mo. Индексы относятся к максимумам β-фазы, буква γ — к максимумам γ-фазы

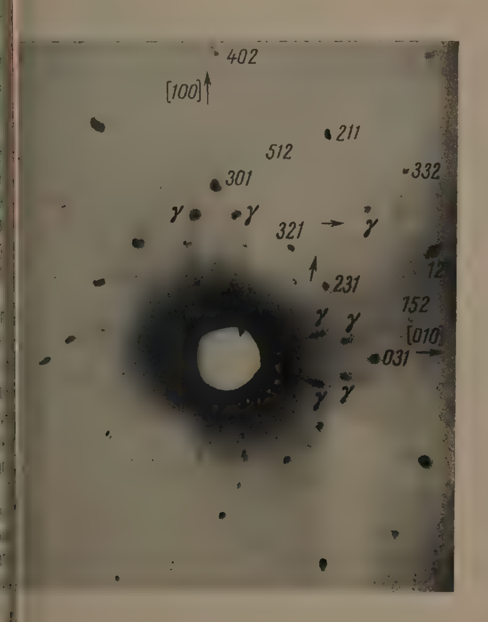



Рис. 2

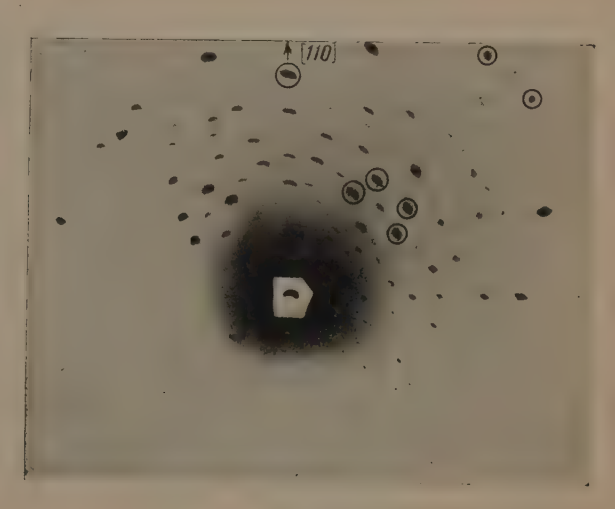
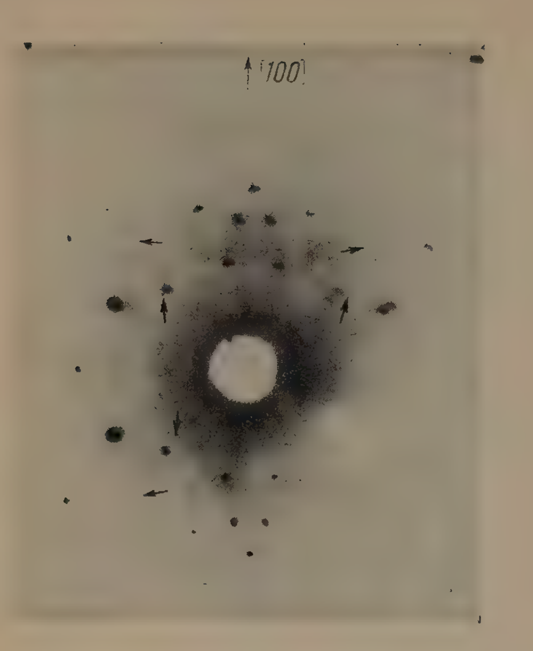



Рис. 3

Рис. 2. Сплав Cu + 27,8%$_{вес}$ Sn. Ось $[001]_\beta$ параллельна лучу. Закалка с 600°. Смешанное излучение $K_\alpha$ Mo. Индексы относятся к максимумам β-фазы, буква γ — к максимумам γ-фазы. Стрелки проведены к штрихам двумерной дифракции от сплошного спектра

Рис. 3. Сплав Cu + 32,6%$_{вес}$ Sn. Ось $[001]_\gamma$ параллельна лучу. Смешанное излучение $K_\alpha$ Mo. γ-фаза отмечена кружками



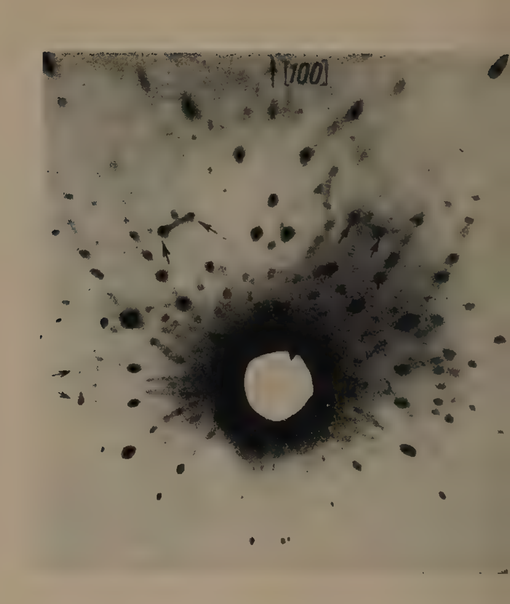
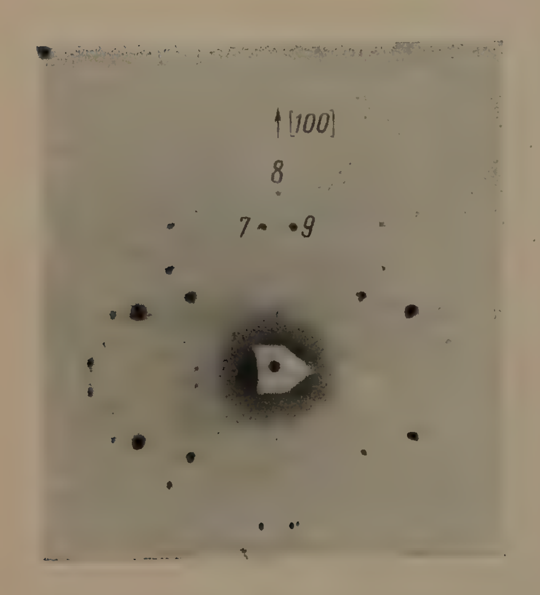




Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Сплав Cu + 27,8%$_{\text{вес}}$ Sn. Закалка с 600°. Ось $[011]_\beta$ параллельна лучу. Смешанное излучение $K_\alpha$ Mo

Рис. 5. Сплав Cu + 27,8%$_{\text{вес}}$ Sn. Отпуск при 350° в течение 30 мин. Ось $[011]_\beta$ параллельна лучу. Смешанное излучение $K_\alpha$ Mo. Стрелки проведены к эффектам выделения $\alpha$-фазы



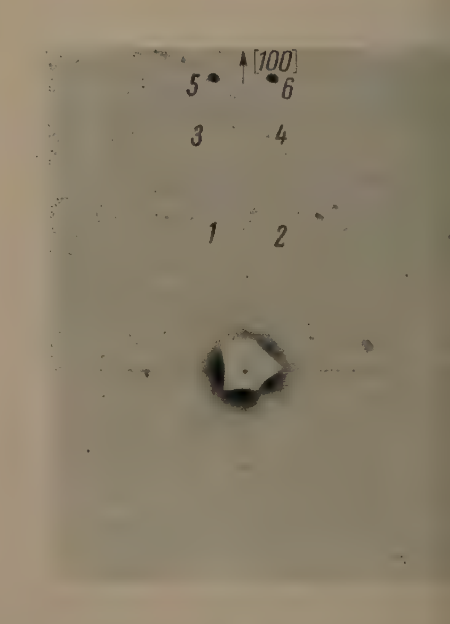




Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Сплав Cu + 27,8%$_{\text{вес}}$ Sn. Отпуск при 350° в течение 30 мин. Ось $[011]_\beta$ параллельна лучу. Монохроматизированное излучение $K_\alpha$ Mo

Рис. 7. Сплав Cu + 27,8% Sn. Отпуск при 350° в течение 30 мин. Ось $[001]_\beta$ параллельна лучу. Монохроматизированное излучение $K_\alpha$ Mo

мы *5* и *6* по-прежнему дают штаб, параллельный $[010]_\beta$, максимумы *7*, *8* и *9* — штабы, параллельные $[01\bar{1}]_\beta$. Штабы же, построенные по максимумам *1*, *2*, *3* и *4*, превращаются в короткие равноосные области, характерные для выделения трехмерных дисперсных кристаллов.

Все построенные области аномального рассеяния проходят через узлы обратной решетки $\gamma$-фазы и связаны, следовательно, с образованием зародышей $\gamma$- или $\gamma'$-фазы. Точность построения областей аномального рассеяния в пространстве обратной решетки не позволяет разделить близкие по структурам фазы $\gamma$ и $\gamma'$.

На рентгенограмме колебания закаленного сплава меди с $27{,}8\%_{\text{вес}}$ олова уже имеются, хотя и слабые, четные слоевые линии $\gamma$-фазы, что указывает на то, что в сплаве в процессе закалки или при комнатной температуре во время съемки рентгенограммы происходит выделение зародышей $\gamma$- или $\gamma'$-фазы. После выдержки сплава меди с 25,5 и с $27{,}8\%_{\text{вес}}$ олова при комнатной температуре в течение нескольких месяцев интенсивность максимумов $\gamma$-фазы на лауэграммах увеличивается, и появляются зональные штрихи от сплошного спектра, что указывает на явление старения сплавов медь-олово. Скорость распада $\beta$-фазы возрастает с увеличением содержания в сплаве олова.

Исследование превращения $\beta \to \beta + \alpha$ после отпуска сплава меди с $25{,}5\%_{\text{вес}}$ олова производилось при температуре 550°. После отпуска в течение 17 мин на лауэграммах появляются характерные для выделения $\alpha$-фазы эффекты в виде пар максимумов, соединенных сплошной полосой. Такие эффекты появлялись и при отпуске сплава с $27{,}8\%_{\text{вес}}$ олова (рис. 5). Появляются также слабые и размытые максимумы $\gamma$-фазы благодаря выделению $\gamma$-фазы в процессе закалки или при комнатной температуре во время экспозиции.

Исследование выделения $\alpha$-фазы при превращении $\beta \to \beta + \alpha$ в сплаве меди с $27{,}8\%_{\text{вес}}$ олова показало, что дифракционные эффекты выделения $\alpha$-фазы резко отличаются от эффектов выделения $\gamma$-фазы, что облегчает проведение анализа процесса эвтектоидного превращения $\beta$-фазы по рентгенограммам с неподвижного монокристалла. Полученный результат подтверждает вывод о связи всех областей аномального рассеяния с узлами обратной решетки $\gamma$-фазы после отпуска сплава меди с $27{,}8\%_{\text{вес}}$ олова при 350° в течение 2 мин.

Получение дифракционных картин сплавов с различным содержанием олова и построение областей аномального рассеяния по большому числу диффузных максимумов позволяет прийти к заключению, что $\gamma$-(или $\gamma'$-)фаза даже в начальной стадии распада $\beta$-фазы выделяется в виде трехмерных кристаллов, достаточно дисперсных. Вследствие дисперсности кристаллов $\gamma$- (или $\gamma'$-) фазы узлы в обратной решетке $\gamma$- (или $\gamma'$-) фазы расширены и представляют собой не точки, а области. Благодаря малой величине периода обратной решетки $\gamma$- (или $\gamma'$-) фазы $a^*_\gamma$ области аномального рассеяния от соседних узлов не разделяются, и получающиеся цилиндрические области (штабы) являются цепочками отдельных малых областей аномального рассеяния. Перекрытие областей проявляется максимально в направлении, перпендикулярном тому, около которого производится поворот кристалла. Поэтому при повороте кристалла около направления $[001]_\beta$ области аномального рассеяния ориентированы параллельно направлению $[010]_\beta$, а при повороте около направления $[011]_\beta$ — параллельно направлению $[01\bar{1}]_\beta$.

Наложение областей может происходить также и вследствие разворота блоков, на которые разбивается при распаде кристалл $\beta$-фазы.

Кафедра физики твердого тела Физического факультета
Московского гос. университета им. М. В. Ломоносова

**Цитированная литература**

1. Guinier A., Nature, **142**, 569 (1938); Preston G. D., Nature, **142**, 570 (1938).
2. Захарова М. И., Диссертация. — МГУ, 1948.
3. Gerold V., Z. Metallkunde, **46**, 623 (1955).
4. Guinier A., Metaux-Corrosion, **18**, 209 (1943).
5. Багаряцкий Ю. А., Диссертация. — МИФИ, М., 1951.
6. Исаичев И. В., Курдюмов Г. В., Металлург, **1**, 25 (1934).
7. Исаичев И. В., Ж. техн. физ., **9**, 1867 (1939).
8. Исаичев И. В., Салли И., Ж. техн. физ., **10**, 752 (1940).
9. Muldawer L., Amsterdam M., Rothwarf F., J. Metals, **5**, 1458 (1953).
10. Garwood R. D., Hopkins A. D., J. Inst. Metals, **81**, 407 (1953).
11. Hendus H., Knödler H., Acta Crystallogr., **9**, 1036 (1956).
12. Захарова М. И., Могарычева И. Б., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 621 (1956).
13. Geisler A. H., Hill J. K., Acta Crystallogr., **1**, 238 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. Х. ПИВОВАРОВ и Я. С. УМАНСКИЙ

# РЕНТГЕНОАНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ СТАРЕНИИ СПЛАВА НА НИХРОМОВОЙ ОСНОВЕ

Мозаичная структура является важным фактором, определяющим реальную прочность металлов и сплавов. Показано, что при пластической деформации [1], фазовом наклепе [2], деформационном старении [3] измельчение блоков вызывает повышение прочностных свойств. Для стареющих сплавов предположение Уманского [4] об измельчении блоков при старении было экспериментально подтверждено для сплавов меди и никеля с бериллием [5]. В этих сплавах, кроме измельчения блоков, при старении обнаружено также увеличение углов их взаимного поворота [6, 7].

В настоящей работе определены изменения размеров блоков и углов их взаимного поворота при старении сплава ЭИ-437А.

## Материал и методика исследования

Исследовались образцы ø 40 мм и толщиной 3 мм из прутков сплава ЭИ-437А состава ($\%_{вес}$): Cr — 21,1, Al — 0,76, Ti — 2,47, C — 0,045, Mn — 0,33, Fe — 0,32, Si — 0,58, Ni — остальное. Термическую обработку вели в печи с водородной атмосферой. Закалка образцов производилась в воду после восьмичасовой выдержки при 1080°; образцы, на которых изучалась дезориентация блоков, дополнительно закаливались для получения крупного зерна (1—2 мм) в воду после выдержки при 1250° в течение 16 час. Тонкая окисная пленка на поверхности образцов, образовавшаяся при закалке, не стравливалась; она служила защитой от окисления при последующем старении. Рентгенографирование производилось сквозь этот слой окисла. Рентгеносъемка велась на $K_\alpha$-излучении Cu на установке УРС-50И с ионизационной регистрацией.

Для крупнокристаллических образцов сняты кривые качания от отдельных кристаллитов. Исследованы рефлексы от плоскости (111). Широкая щель обеспечивала одновременное попадание в окно счетчика всего интерференционного пятна. Попадание всего пятна в окно счетчика по высоте проверялось в положении образца, соответствующем максимуму интенсивности, при помощи поперечной щели, передвигаемой микрометрическим винтом.

Положение образца, соответствующее попаданию интерференционного пятна в щель счетчика, фиксировалось. Из-за крупнозернистости на всей поверхности образца можно было при его передвижении обнаружить не более 5—8 рефлексов, попадающих в щель счетчика; поэтому наложение нескольких рефлексов было исключено. Кривая качания снята при неподвижном положении счетчика; образец при этом поворачивался около отражающего положения со скоростью 0,25 град в минуту. Результаты фиксировались на диаграммной ленте потенциометра.

В качестве эталона ширины использовался кристалл кальцита, обладающий почти совершенной структурой. Ход старения прослеживался на одних и тех же образцах; для каждого режима старения определялась твердость.

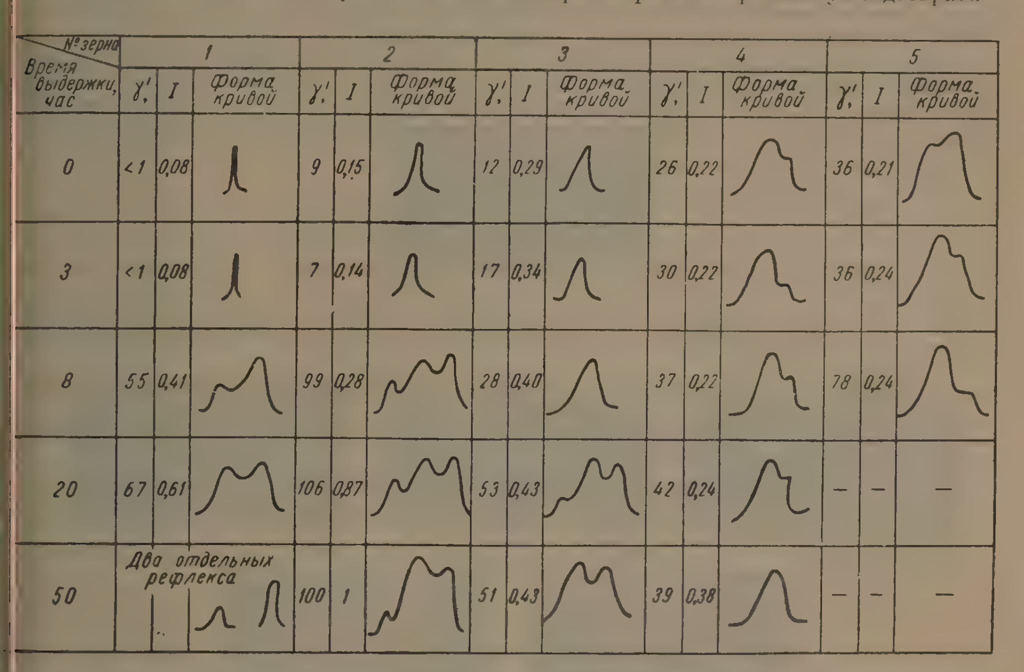
## Результаты и их обсуждение

Уже в закаленном состоянии средний угол дезориентации блоков (за который мы принимали интегральную физическую полуширину кривой качания) в отдельных кристаллитах существенно отличается (см. рисунок), меняясь от $<1'$ (в зерне № 1) до 36' (в зерне № 5). Более того, зерна № 4 и № 5 имеют сложную форму кривой качания, состоящую из двух неполностью разделенных пиков. Можно предполагать, что в этих зернах уже во время закалки происходил распад твердого раствора.

Кривые качания отдельных кристаллитов в процессе старения меняются различно. В зерне № 4 с увеличением продолжительности старения до 20 час размеры блоков (как это показывает постоянство интегральной интенсивности кривой) не меняются; угол дезориентации возрастает незначительно. После 20 час старения интегральная интенсивность кривой увеличивается, что указывает на измельчение блоков (угол дезориентации при этом не меняется).

В зерне № 5 до 8 час старения роста блоков также не наблюдается, однако после 3 час старения угол дезориентации резко возрастает, характер формы кривой меняется, и к 20 час зерно выходит из отражающего положения, очевидно, за счет деления на два отдельных зерна.

Наиболее сильно сказывается старение на зернах, имевших после закалки совершенную структуру. Так, в зерне № 1 за 8 час старения резко возрастает угол дезориен-



| Время выдержки, час \ № зерна | 1 | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | | 5 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\gamma'$ | $I$ | Форма кривой | $\gamma'$ | $I$ | Форма кривой | $\gamma'$ | $I$ | Форма кривой | $\gamma'$ | $I$ | Форма кривой | $\gamma'$ | $I$ | Форма кривой |
| 0 | <1 | 0,08 | | 9 | 0,15 | | 12 | 0,29 | | 26 | 0,22 | | 36 | 0,21 | |
| 3 | <1 | 0,08 | | 7 | 0,14 | | 17 | 0,34 | | 30 | 0,22 | | 36 | 0,24 | |
| 8 | 55 | 0,41 | | 99 | 0,28 | | 28 | 0,40 | | 37 | 0,22 | | 78 | 0,24 | |
| 20 | 67 | 0,61 | | 106 | 0,87 | | 53 | 0,43 | | 42 | 0,24 | | — | — | — |
| 50 | Два отдельных рефлекса | | | 100 | 1 | | 51 | 0,43 | | 39 | 0,38 | | — | — | — |

Изменение формы кривой качания от рефлекса (111), среднего угла дезориентации γ' и интегральной интенсивности кривой $I$ при старении при 750° для отдельных зерен сплава ЭИ-437А

тации. На кривой качания появляются два отчетливо выраженных пика, что указывает, вероятно, на образование субграницы, пересекающей все зерно. К 50 час старения зерно делится на две части, дающие независимые рефлексы. Примерно такой же характер, но менее резко выраженный, носят изменения в кривой качания зерна № 3.

В зерне № 2, как и в зерне № 1, по истечении 8 час старения резко возрастает угол дезориентации. Кривая качания приобретает сложную, состоящую из трех пиков, форму, которая остается устойчивой до 50 час старения. При дальнейшем увеличении продолжительности старения почти не меняется угол дезориентации, но сильно измельчаются блоки. Для количественной оценки изменения размеров блоков в этом зерне мы предположили, что после 50 час старения интенсивность кривой соответствует идеально мозаичному случаю.

**Изменение размеров блоков при старении зерна № 2 сплава ЭИ-437А при 750°**

| Время выдержки, час | $I/I_{моз}$ | Множитель экстинкции: вторичной | Множитель экстинкции: первичной | Размеры блоков, μ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,15 | 0,95 | 0,157 | 3 |
| 3 | 0,14 | 0,95 | 0,147 | 3 |
| 8 | 0,28 | 0,992 | 0,282 | 1,2 |
| 20 | 0,87 | 0,975 | 0,893 | 0,3 |
| 50 | Принят за 1 | | | 0,2 |

Формула Дарвина, учитывающая как первичную, так и вторичную экстинкцию, может быть представлена в виде:

$$I / I_{моз} = \frac{\text{th}\, nq}{nq} \frac{1}{1 + \frac{g}{\mu} Q \frac{\text{th}\, nq}{nq}},$$

где первый сомножитель определяет первичную, а второй — вторичную экстинкцию.

Если принять, что блоки распределены около среднего направления по закону Гаусса, то коэффициент вторичной экстинкции $g = \frac{1}{2\sqrt{\pi} \cdot \eta}$ ($\eta$ — средний угол дезориентации в зерне). Тогда по приведенной выше формуле, зная $\eta$ и отношение интегральных интенсивностей линий образца и идеально мозаичного эталона $I/I_{моз}$, можно определить размеры блоков. Результаты расчетов показывают (см. таблицу), что вторичная экстинкция практически не влияет на интенсивность и почти все изменение интенсивности обусловлено изменением размеров блоков.

Результаты исследования интегральной интенсивности линии (111) для среднезер-нистых образцов опубликованы ранее [8]. Было показано, что при 750° вплоть до 90 ча[с] старения, интенсивность растет вместе с ростом твердости. При 880° интенсивност[ь] изменяется параллельно изменению твердости. При перестаривании твердость и ин-тенсивность падают одновременно. Так как линия фазы выделения из-за малого разли-чия периодов не отделяется от линии твердого раствора, то наблюдаемые изменени[я] интенсивности могут быть отнесены за счет первичной и, частично, вторичной экстинк-ции — изменения размеров блоков и углов их взаимного поворота.

Суммируя результаты исследования блочной структуры обоими методами, можн[о] констатировать, что при старении сплава ЭИ-437А происходит измельчение блоков твер-дого раствора и (или) увеличение угла их дезориентировки. Эта дифференциаци[я] блочной структуры является, вероятно, важной причиной упрочнения при старени[и].

Московский институт стали

### Цитированная литература


1. Р о в и н с к и й Б. М., Р ы б а к о в а Л. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., *4*, 10[…] (1958).
2. М о р о з Л. С., Тонкая структура и прочность стали. — Металлургиздат, 1957[.]
3. Б о г о р о д с к и й О. В., У м а н с к и й Я. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 614 (1954).
4. У м а н с к и й Я. С., Применение рентгеновых лучей к исследованию материалов[.] Тр. Всес. конф., стр. 47. — 1949.
5. У м а н с к и й Я., Е л ю т и н а В., К а г а н А., П и в о в а р о в Л., Кристал-лография, 2, вып. 4, 505 (1957).
6. Е л и с т р а т о в А. М., Докл. АН СССР, **101**, 69 (1955).
7. Б у й н о в Н. Н., П о д р е з о в а Л. И., К о м а р о в а М. Ф., Изв. АН СССР[.] Сер. физ., **21**, 1220 (1957).
8. П и в о в а р о в Л. Х., У м а н с к и й Я. С., Докл. Высш. школы. Сер. металлур-гическая, 1, вып. 4, 184 (1958).


---

Н. Н. БУЙНОВ

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВЕ Ni-Be ПОСЛЕ СТАРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА *

С целью выяснения изменений, происходящих в матрице пересыщенных метал-лических твердых растворов после старения и высокотемпературного отжига исследо-вался сплав Ni-Be (1,9% Be) рентгенографическим методом грубозернистых образцов [2].

Старение сплава Ni-Be при температурах 425—500° (10—15 мин) приводит вначал[е] к появлению на рентгенограммах аномальных дифракционных двумерных эффекто[в] характеристического и белого излучений. С увеличением времени старения интенсив-ность этих эффектов быстро возрастает. От многих пятен двумерной дифракции «исхо-дят» диффузные полосы—«шлейфы» характеристического излучения (на рис. 1 показаны стрелками).

Расчеты рентгенограмм показали, что стержнеобразные области аномального рассеяния (о. а. р.), соответствующие эффектам двумерной дифракции, в обратном про-странстве имеют направления, параллельные ⟨110⟩. При этом диаметр многих из ни[х] увеличивается с удалением от узлов обратной решетки твердого раствора. Появлени[е] «шлейфов», а также расширение диаметра выростов интенсивности к своим концам указывает на то, что старение сплава сопровождается разворотом блоков мозаики[.] Об этом также свидетельствует диффузность большинства пятен двумерной дифрак-ции. Вблизи любого рассматриваемого Лауэ-пятна никогда не наблюдается более одного резкого двумерного эффекта, а из общего числа (рассмотрено 78 аномальных двумерны[х] эффектов около 32 Лауэ-пятен), их количество составляет не более 1/4—1/5. На осно-вании вышеизложенного можно предполагать, что разворот блоков в кристалле про-исходит преимущественно вокруг одного из направлений ⟨110⟩ (в дальнейшем это пред-положение будет проверено более тщательным построением о. а. р.). Согласно исследо-ванию, проведенному Елистратовым [3] на сплаве Cu-Be, на изученной стадии рас-

---

* Настоящее сообщение является продолжением уже опубликованного нами ис-следования [1]. Экспериментальная часть работы проводилась совместно с Л. И. Под-резовым.

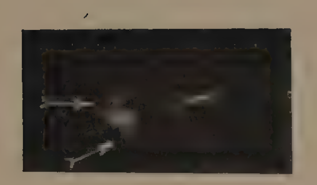


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. Лауэграмма сплава Ni-Be, состаренного при 425° в течение 3 час 35 мин (никелевый анод)

Рис. 2. Лауэграммы сплава Ni-Be, полученные после: *а* — закалки от 1100°, *б* — старения при 500° в течение 6 час, *в* — старения при 500° в течение 8,5 час и отжига при 750° в течение 5 час, *г* — старения при 500° в течение 8,5 час и отжига при 750° в течение 25 час, *д*— старения при 500° в течение 3,5 час и отжига при 750° в течение 25 час и при 800° в течение 18 час. В случаях *а* и *б* рентгенограммы были получены на рентгеновской трубке с никелевым, а в случае *г* и *д* с железным и медным анодами соответственно

пада в сплаве Ni-Be происходит упругий разворот блоков мозаики, легко устранимый кратковременным высокотемпературным отжигом.

При более продолжительном старении сплава Ni-Be (8—10 час при 500° и 50 час при 425°) на рентгенограммах исчезают Лауэ-пятна, аномальные эффекты и появляются дебаевские кольца (на микроснимках появляются нодули). На этой стадии кристаллики разбиваются на блоки, сильно и неупруго дезориентированные друг относительно друга и дающие отдельные интерференционные пятна.

Последующий отжиг перестаренных образцов сплава Ni-Be приводит к существенным изменениям на рентгенограммах. Это видно из рис. 2, на котором представлена серия снимков с лауэграмм, полученных после закалки, старения и высокотемпературного отжига (при этом положение образца в камере оставалось неизменным).

Несмотря на относительно высокую температуру и длительный отжиг, полного восстановления Лауэ-пятен и исчезновения колец Дебая на рентгенограммах добиться не удалось. Кольца из сплошных стали лишь пунктирными. Пятнышки на кольцах резкие и расположены неравномерно. На месте аномальных эффектов эти пятнышки расположены наиболее плотно и, сливаясь друг с другом, образуют размытые интерференционные максимумы большой интенсивности, по форме напоминающие ранее исчезнувшие аномальные эффекты (рис. 2, *в*, *г* и *д*; показаны одиночными стрелками). Одновременно с этим происходит восстановление старых Лауэ-пятен (рис. 2, *в*, *г* и *д*; показаны двойными стрелками). Однако по сравнению с исходными они более размыты в радиальном направлении.

Проведенные опыты, с одной стороны, показывают, что в состаренном сплаве Ni-Be, как и в Cu-Be, при высокотемпературном отжиге происходит восстановление первоначальных кристалликов и что в этих кристалликах имеются чрезвычайно устойчивые нарушения, дающие на рентгенограммах двумерные эффекты; с другой стороны, восстановление первоначальных кристалликов идет даже тогда, когда они были разбиты на неупруго дезориентированные блоки. В последнем случае процесс восстановления идет крайне медленно.

Институт физики металлов
Академии наук СССР

**Цитированная литература**

1. Буйнов Н. Н., Подрезов Л. И., Комарова М. Ф., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1220 (1957).
2. Елистратов А. М., Докл. АН СССР, **69**, 337 (1949).
3. Елистратов А. М., Докл. АН СССР, **101**, 69 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. В. АГЕЕВ и В. Ш. ШЕХТМАН

# РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ РЕНИЯ С МОЛИБДЕНОМ

Рений — элемент, являющийся аналогом марганца в III большом периоде таблицы Менделеева, сравнительно мало изучен с точки зрения его поведения в сплавах. Однако уже имеющиеся в литературе данные позволяют отметить некоторые особенности взаимодействия рения с переходными металлами. В частности, известно, что с элементами А-подгрупп IV, V и VI (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W) рений обычно образует металлические соединения двух видов, кристаллическая решетка которых соответствует структурным типам $\beta$-*U* ($\sigma$-фазы) и $\alpha$-Mn ($\chi$-фазы).

С металлами VIII группы рений, как правило, не образует интерметаллидных фаз, что, по-видимому, указывает на то, что по своему электронному строению Re ближе к элементам этой группы. Металлические соединения, известные под названием $\sigma$- и $\chi$-фаз, обнаружены в ряде двойных и тройных систем переходных металлов. Природа этих фаз, обладающих родственными структурами, недостаточно ясна. Поэтому представляется целесообразным более подробное исследование условий образования и структуры $\sigma$- и $\chi$-фаз в бинарных системах на основе рения.

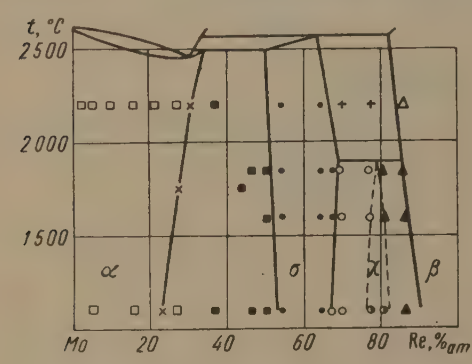



Рис. 1. Диаграмма Re-Mo

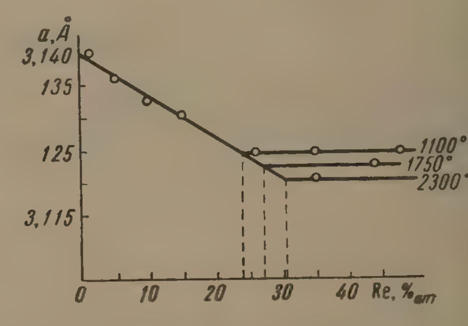



Рис. 2. Изменение параметра решетки твердого раствора Re в Mo

В качестве объекта исследования была выбрана система Re—Mo, в которой различными авторами были обнаружены оба указанных соединения. Для определения областей существования фаз и выделения сплавов, пригодных для дальнейшего исследования, был проведен рентгенографический фазовый анализ*. Рентгенограммы получали с порошковых образцов в камере РКД на излучении $K_\alpha$ Cu и $K_\alpha$ Cr. Параметры решетки твердых растворов определялись съемкой в камере КРОС на излучении $K_\alpha$Cu по линии (400) с платиновым эталоном.

Данные рентгенографического фазового анализа представлены на рис. 1. На диаграмме наблюдаются четыре однофазные области, соответствующие двум твердым растворам на основе Re и Mo и двум металлическим соединениям. Граница растворимости Re в Mo была определена по изменению параметра решетки твердого раствора. График, представленный на рис. 2, показывает, что растворимость Re в Mo падает с $\sim 30\%_{ат}$ при 2300° до $24\%_{ат}$ при 1100°.

Область гомогенной $\sigma$-фазы соответствует интервалу концентраций $\sim$50—70% $_{ат}$ Re. Линии, характерные для $\sigma$-фазы, наблюдаются уже на рентгенограммах, снятых с литых образцов, что свидетельствует об образовании этой фазы из жидкого состояния. Показано, что $\sigma$-фаза является устойчивой в исследованном интервале температур.

* Фазовый анализ проводился на образцах, изготовленных в лаборатории № 12 Института металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, и являлся частью работы по построению диаграммы состояния, проведенной в этой лаборатории.

о рентгенограммам были рассчитаны параметры тетрагональной ячейки σ-фазы: = 9,54 Å и $c$ = 4,95 Å, что соответствует литературным данным. Из порошков σ-азы были отобраны монокристальные образцы размером 0,1—0,2 мм. Ориентирование роизводилось по лауэграммам, снятым в камере РКСО на излучениях Mo и W.

На лауэграммах, полученных при двух положениях гониометрической головки, азличающихся на 90° по лимбу, ясно видна симметрия $C_{1l}$ ($a$) и $C_{2l}$($b$) расположения ятен, что соответствует дифракционному классу 4/$mmm$ тетрагональной сингонии. азмеры элементарной ячейки были подтверждены по рентгенограммам качания, олученным в камере РКВ на излучении $K_\alpha$Cu.

Таблица 1

**хемы упорядочения σ-фазы состава $Re_{18}Mo_{12}$**

| Позиция | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 2 (a) I | Re | Re | Re |
| (f) II | Mo | Re | Mo |
| ($i_c$) III | Re | Re | 4 Re 4 Mo |
| ($i_D$) IV | Re | Mo | Re |
| (j) V | Mo | 4 Re 4 Mo | 4 Re 4 Mo |

Таблица 2

**Сравнение расчетных и экспериментальных отношений интенсивностей**

| Отношение интенсивн. | Расчетное | | Экспери-мент. |
|---|---|---|---|
| | статистич. | упорядоч. | |
| $I_{26}/I_{24}$ | 1,4 | 2,9 | 2,8 |
| $I_{22}/I_{26}$ | 1,6 | 1,0 | 1,2 |
| $I_{54}/I_{56}$ | 8,2 | 5,3 | 3,0 |

Для выяснения вопроса об упорядочении σ-фазы в системе Re—Mo был проведен расчет интенсивности 13 первых линий для случая неупорядоченного состояния и трех возможных схем упорядочения (табл. 1) для сплава, соответствующего составу $Re_3Mo_2$ ($Re_{18}Mo_{12}$). Координаты омов были взяты как для σ-фазы FeCr. Предварительные результаты сравнения асчетных и наблюдаемых интенсивностей линий позволяют предположить тенденцию к упорядоченному размещению атомов Re и Mo по схеме A (табл. 1).

Второе интерметаллическое соединение (χ-фаза), обладающее кубической решеткой типа α-Mn ($a$=9,55 Å), было обнаружено в сплавах, содержащих ~70—85%$_{ат}$ Re осле отжига при 1850° и ниже. Наличие этой фазы, выявленной по рентгенограммам, было затем подтверждено металлографическим анализом. Кроме того, на кривых остав — твердость и состав — электросопротивление были обнаружены характерные ерегибы в районе сплавов, подвергшихся перитектоидному распаду с выделением -фазы.

В связи с имеющимися указаниями об упорядочении χ-фаз в системах Fe — Cr — о и Re — Ti была проведена предварительная оценка упорядочения χ-фазы ReMo. асчет проводился для сплава, соответствующего составу $Re_{48}Mo_{10}$ по схеме упорядочения χ-фазы:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Позиция | 2 ($a$) | 8 ($c$) | 24 ($g_1$) | 24 ($g_2$), |
| Атомы | Mo | Mo | Re | Re. |

Координаты атомов были взяты такими же, как в ячейке α-Mn. В табл. 2 приведены тношения интенсивностей нескольких близких пар линий (расчетные и эксперименальные значения). Из этих данных следует, что более вероятным представляется упорядоченное размещение атомов Re и Mo.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 19

М. А. КРИВОГЛАЗ и Е. А. ТИХОНОВА

# ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ И ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНО НА ФЛУКТУАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЯХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В настоящей работе исследовано, в рамках кинематической теории, рассея монохроматических рентгеновых лучей и тепловых нейтронов монокристаллически твердыми растворами. Рассматривается диффузное рассеяние статическими неоднор ностями, которые создаются, во-первых, различием атомных факторов рассеяния а мов разного сорта и, во-вторых, геометрическими искажениями, связанными с раз чием атомных радиусов. Рассматривается также ослабление правильных отражен связанное с последней причиной. В отличие от других работ, где правильный у геометрических искажений производился только для слабых и идеальных раствор в этой работе рассматривается общий случай растворов произвольного состава с п извольными значениями параметров дальнего и ближнего порядка. Расчет провед для бинарных [1] и многокомпонентных [2] растворов. При рассмотрении искажен явно принималась во внимание анизотропия кристалла и его атомная структу Это (так же, как и учет неидеальности раствора) позволило выявить некоторые эффек ускользающие в часто используемой модели изотропного континуума.

Расчет интенсивности рассеяния произведен при помощи метода флуктуацион волн, в котором интенсивность диффузного рассеяния выражается через компонен Фурье флуктуаций состава и параметров порядка. Этот метод обладает преимуществ большой простоты расчета. Вероятности флуктуаций, а следовательно, и интенсивно рассеяния определяются при помощи термодинамической теории флуктуаций, позволяет выявить существующую тесную связь между интенсивностью диффузн рассеяния и термодинамическими характеристиками раствора.

Для неупорядоченных бинарных растворов замещения типа А—В, в которых очень велики искажения решетки и отклонения от правила Вегарда, выражение интенсивности диффузного рассеяния рентгеновых лучей $I_ф$ имеет вид:

$$I_ф = N^2 e^{-L} \overline{|c_{\mathbf{q}}|^2} \left| f_A - f_B - \bar{f} a_{\mathbf{q}} \frac{\mathbf{q}_1 \mathbf{e}_{\mathbf{q}}}{q} \right|^2,$$

здесь $N$ — число атомов в кристалле, $e^{-L}$ — множитель, определяющий ослабле интенсивности правильных отражений, связанное со статическими искажениями; и $f_B$ — атомные факторы рассеяния атомов А и В, $\bar{f}$ — средний атомный фактор р сеяния, $\mathbf{q}_1$ — разность волновых векторов рассеянной и падающей волн, $\mathbf{q}=\mathbf{q}_1-2\pi$ где $\mathbf{K}_n$ — вектор обратной решетки (о. р.), ближайший к вектору $\mathbf{q}_1/2\pi$, $c_{\mathbf{q}}$ — q-к понента Фурье флуктуаций состава, $a_{\mathbf{q}}$ определяется величиной коэффициента п порциональности между q-волной концентрации и q-волной геометрических ис жений, $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ — единичный вектор, направленный параллельно смещениям атом в волне искажений. $a_{\mathbf{q}}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ легко определить, если известны концентрацион зависимость размеров и формы элементарной ячейки и модули упругости кристал причем $a_{\mathbf{q}}$ является линейной функцией производных постоянных решетки по ат ной концентрации $c$ [1,2]. При малых $q$ $a_{\mathbf{q}}$ зависит от направления, но не от ве чины вектора $\mathbf{q}$.

В случае идеальных растворов $|c_q|^2 = \frac{1}{N} c(1-c)$ и не зависит от $\mathbf{q}$. При этом р пределение интенсивности рассеяния в пространстве о. р. определяется заключенн в скобки множителем формулы (1). При приближении к узлу о. р. ($q \to 0$) $I_ф$ стреми к бесконечности как $q^{-2}$. Наличие множителя $(\mathbf{q}_1 \mathbf{e}_q)^2$ при $q^{-2}$ приводит к тому, что к вые изодиффузного рассеяния в сечении о. р. плоскостью, проходящей через уз имеют лемнискатоподобную форму, в соответствии с результатом Хуаня [3], получ ным для упругой модели (удвоенное произведение в (1) дает антисимметричное сла емое, пропорциональное $q^{-1}$). Учет анизотропии в формуле (1) приводит к некотор изменению формы кривых, а также к различию их формы в окрестностях разных лов о. р. Более существенно, качественным образом, может измениться распределе интенсивности рассеяния при учете слагаемых, которые дают кривые, имеющие ова ную форму. Эти слагаемые, не учтенные в (1), могут появляться в трех случаях: 1)

учете флуктуаций параметров корреляции в растворах, где велики отклонения от правила Вегарда; 2) в случае очень сильно искаженной решетки (кристаллы, подвергнутые облучению быстрыми частицами, стареющие сплавы на начальных стадиях старения); 3) в случае сплавов внедрения кривые изодиффузного рассеяния имеют овальную форму вблизи узлов о. р., если внедренные атомы находятся в несимметричных междуузлиях нескольких сортов. Так, например, в случае внедренных атомов в октаэдрических порах объемноцентрированной кубической решетки вблизи узла (110) о. р. изодиффузные кривые имеют овальную форму, но вблизи узла (100)—лемнискатоподобную. Внедренные атомы в октаэдрических порах гранецентрированной кубической решетки дают лемнискатоподобные кривые, а в тетраэдрических порах вблизи узла (100) — овальные.

В случае неидеальных неупорядоченных растворов можно воспользоваться двумя типами выражений для $\overline{(c_q)^2}$. Можно представить $\overline{(c_q)^2}$, а следовательно, и $I_ф$ как функцию $c$ и параметров корреляции $\varepsilon(\vec{\rho})$ ($\vec{\rho}$ — вектор решетки). Такое выражение особенно удобно для определения $\varepsilon(\vec{\rho})$ по экспериментально найденному распределению интенсивности фона $I_ф$ при помощи преобразования Фурье:

$$\varepsilon(\vec{\rho}) = -\frac{\Delta}{8\pi^3}\int d\,\mathbf{q}\,\frac{I_ф e^L}{N}\left(f_A - f_B - \overline{f}a_q\,\frac{\mathbf{q}_1\mathbf{e}_q}{q}\right)^{-2}\cos\mathbf{q}\,\vec{\rho}; \qquad (2)$$

здесь $\Delta$ — объем элементарной ячейки; при интегрировании $\mathbf{q}/2\pi$ пробегает значения, лежащие в одной из ячеек о. р. Отметим, что наличие слагаемого $\overline{f}a_q\frac{\mathbf{q}_1\mathbf{e}_q}{q}$, учитывающего искажения, может заметно изменить численные значения $\varepsilon(\vec{\rho})$, найденные без внесения поправки на геометрические искажения.

Упомянутая форма записи $\overline{(c_q)^2}$ через $\varepsilon(\vec{\rho})$ удобна для определения $\varepsilon(\vec{\rho})$ из рентгенографических (или нейтронографических) данных, но не удобна для вычисления $I_ф$, так как $\varepsilon(\vec{\rho})$ не могут быть с достаточной точностью определены из независимых экспериментов. Поэтому для определения $I_ф$ удобнее выразить $\overline{(c_q)^2}$ при помощи термодинамической теории флуктуаций через термодинамические функции. В результате при малых $q$, т. е. в окрестностях узлов о. р., выражение для $I_ф$ примет вид:

$$I_ф = \frac{N}{\Delta}\,\frac{kTe^{-L}}{\partial^2\varphi/\partial c^2 + \beta q^2}\left(f_A - f_B - a_q\overline{f}\,\frac{\mathbf{q}_1\mathbf{e}_q}{q}\right)^2, \qquad (3)$$

где $\varphi$ — термодинамический потенциал единицы объема и $\beta$ по порядку величины равно $kT\Delta^{-1/3}$. Поскольку $\partial^2\varphi/\partial c^2$ выражается через производную химического потенциала по $c$, а $a_q$ может быть определено по данным о концентрационной зависимости размеров и формы ячейки и о модулях упругости, $I_ф$ при малых $q$ можно вычислить, используя лишь данные полученные из независимых экспериментов, и не вводя какие-либо «подгоночные» теоретические параметры. Это дает возможность провести количественное сравнение теории с опытом. Вычисленное таким образом распределение интенсивности диффузного рассеяния раствором $Cu_3Au$ хорошо согласуется с экспериментальным распределением, полученным Борн [4].

Если $q$ не мало, то макроскопическая формула для $\overline{(c_q)^2}$, при помощи которой получено выражение (3), становится неприменимой. В этом случае необходимо явно учитывать атомную структуру кристалла и для определения $\overline{(c_q)^2}$ необходимо пользоваться какой-либо упрощенной моделью раствора. В частности, в обычной модели парного взаимодействия $\overline{(c_q)^2}$ оказывается выраженной через энергии упорядочения для разных координационных сфер $w_l$. Полученные формулы дают возможность при помощи преобразования Фурье определять по экспериментальным данным для $I_ф$ непосредственно энергии $w_l$ для разных координационных сфер (так же как упомянутые выше формулы давали возможность определять $\varepsilon(\vec{\rho})$). Эти формулы позволяют определять $I_ф$ как функцию температуры, состава и $w_l$ при любых $\mathbf{q}_1$. При учете взаимодействия только в первой координационной сфере можно найти, что для распадающихся растворов ($w < 0$) интенсивность фона при установлении ближнего порядка сгущается вблизи структурных отражений, а для упорядочивающихся растворов ($w > 0$) $I_ф$ возрастает вблизи точек пространства о. р., которые соответствуют сверхструктурным отражениям, появляющимся после упорядочения.

Формула (3) позволяет исследовать интересные особенности диффузного рассея-

ния, которые должны иметь место вблизи критической точки распада. Как известно в самой критической точке $\partial^2\varphi/\partial c^2 = 0$. Поскольку $\beta q^2$ при малых $q$ мало, это означает, что вблизи критической точки в окрестности узлов о. р. интенсивность диффузного рассеяния резко возрастает. Если геометрические искажения отсут- ствуют ($a_q = 0$), то форма кривой зависимости $I_ф$ от $q$ определяется множителем $(\partial^2\varphi/\partial c^2 + \beta q^2)^{-1}$ в формуле (3), и кривая имеет колоколообразную форму. При приближении к критической точке, когда $\partial^2\varphi/\partial c^2 \rightarrow 0$, полуширина кривой умень- шается, а максимум возрастает. Учет искажений приводит к тому, что при малых $q$ преобладает слагаемое в $I_ф$, пропорциональное $q^{-2}$, причем коэффициент при этом слагаемом бесконечно возрастает при стремлении к критической температуре $T_к$. Температурная кривая для раствора критического состава при заданном $q$ испы- тывает излом в точке максимума при $T = T_к$. При этом, чем меньше $q$, тем более высокий пик имеет $I_ф$.

Для случая растворов, находящихся в упорядоченном состоянии, также была получена формула, выражающая $I_ф$ через концентрацию, параметры дальнего порядка и параметры корреляции. В частности, выражение для интенсивности фона, связан- ного с геометрическими искажениями, вблизи узлов о. р. имеет такой же вид, как и в случае неупорядоченных растворов, за исключением того, что средний атомный фак- тор $\bar{f}$ заменяется структурным множителем $f_l$, соответствующим рассматриваемому отражению. Для сверхструктурных отражений $f_l$ пропорционально степени дальнего порядка $\eta$, вследствие чего вблизи сверхструктурных отражений интенсивность связан- ного с искажениями фона, так же, как и интенсивность правильных сверхструктурных отражений, пропорциональна $\eta^2$ и исчезает выше температуры перехода. В этом слу- чае, однако, остается интенсивный фон, связанный с различием атомных факторов рас- сеяния. Более детальное исследование интенсивности рассеяния проведено для почти полностью упорядоченных растворов и растворов, находящихся вблизи температуры упорядочения.

Были получены также формулы для величин $L$, определяющих ослабление интен- сивности правильных отражений, связанное со статическими искажениями. Прибли- женно $L$ является линейной функцией произведения $c(1-c)$ и параметров корреляции $\varepsilon(\vec{\rho})$, причем типичным должно быть уменьшение $L$ при установлении порядка, характерного для упорядочивающихся растворов, и увеличение $L$ при установле- нии порядка, характерного для распадающихся растворов. Особенно заметно должно возрастать $L$ вблизи критической точки распада, так в этом случае

$$L \sim (\partial^2\varphi / \partial c^2)^{-1/2}.$$

Для упорядоченных растворов необходимо вводить различные факторы ослабления амплитуды для узлов разного сорта. Кроме того, в случае сильных отклонений от пра- вила Вегарда и при наличии большого ближнего порядка в растворах с сильно от- личающимися $f_A$ и $f_B$ необходимо вводить разные факторы ослабления для атомов каждого сорта.

Заметим, что приведенные результаты относятся как к рассеянию рентгеновых лучей, так и к рассеянию тепловых нейтронов.

Институт металлофизики
Академии наук УССР

### Цитированная литература

1. Кривоглаз М. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 31, 625 (1956); 32, 1368 (1957); 34, 204 (1958); Вопросы физики металлов и металловедения, 8, 199 (1957).
2. Кривоглаз М. А., Тихонова Е. А., Укр. фіз. ж., 3, 297 (1958).
3. Huang K., Proc. Roy. Soc., 190, 102 (1947).
4. Borie B., Acta Crystallogr., 10, 89 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. Н. ВЛАСОВА

# ОСОБЕННОСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ С АНОМАЛИЕЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В железо-алюминиевых сплавах, содержащих от 3 до $10\%_{вес}$ Al, наблюдалось образование $K$-состояния, т. е. аномальное повышение электросопротивления при отпуске закаленных и деформированных сплавов [1]. Структура этих сплавов представляет собой однофазный твердый раствор с объемноцентрированной кубической решеткой. Начиная с $10\%_{вес}$ Al и выше, отожженные сплавы имеют упорядоченную структуру $Fe_3Al$.

В настоящей работе сделана попытка при помощи наиболее чувствительных методов рентгеноструктурного анализа — изучения монокристаллов сплавов — обнаружить перераспределение атомов в неупорядоченном твердом растворе, приводящее к образованию $K$-состояния.

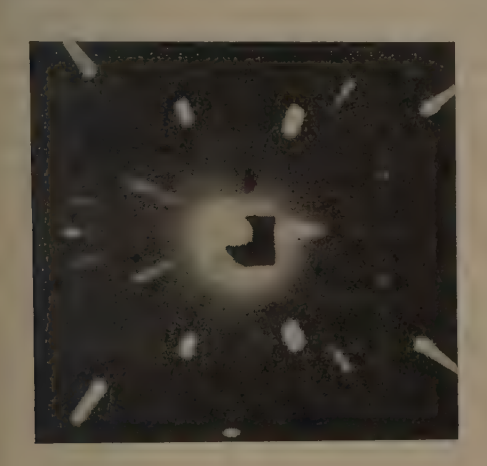


Рис. 1




Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы сплавов с $12\%_{вес}$Al (излучение $K_\alpha$Mo) после закалки с 900°

Рис. 2. Рентгенограмма диффузного рассеяния с монокристалла сплава с $8\%_{вес}$Al, отпущенного при 300° в течение 20 час (излучение $K_\alpha$ Mo)

Для изучения были выбраны сплавы следующих трех составов: 1) сплав с $10\%_{вес}$ Al, лежащий вблизи границы между упорядоченным ($Fe_3Al$) и неупорядоченным твердыми растворами; в этом сплаве наблюдается максимальный эффект увеличения электросопротивления при отпуске; 2) однофазные неупорядоченные сплавы с содержанием 6 и $8\%_{вес}$ Al; 3) упорядочивающийся сплав с $12\%_{вес}$ Al, изучавшийся для сравнения.

Рентгенограммы колебаний и рентгенограммы диффузного рассеяния снимались на монохроматическом излучении $K_\alpha$ Mo. На рентгенограммах сплавов с содержанием 10 и 12 % Al, закаленных с 900° (рис. 1), наблюдались сильно размытые сверхструктурные отражения (111) и (200). Это свидетельствует о том, что твердый раствор уже после закалки не является гомогенным. По-видимому, сплав представляет собой неупорядоченную матрицу со статистически распределенными в ней малыми упорядоченными областями со структурой $Fe_3Al$.

Вторым возможным объяснением присутствия на рентгенограммах закаленных сплавов размытых сверхструктурных отражений является образование в процессе закалки мелкодоменной структуры. После отпуска при 300° в течение 4 час на рентгенограммах колебаний сверхструктурные отражения наблюдались под большими углами: (442) — для сплава с 12 % Al и (420) — для сплава с 10 % Al. Области с дальним поряд-

ком (расположенные в неупорядоченной матрице или образующие доменную структуру) растут в процессе отпуска при 300°. Однако даже после длительного отпуска сверхструктурные отражения не становятся четкими. По ширине сверхструктурных отражений был оценен размер областей с дальним порядком, который оказался равным примерно 500 Å для сплава с 12 % Al и 100 Å для сплава с 10 % Al, отпущенных в течение 4 час при 300°. При дальнейшем отпуске при 300° в течение 20 и 30 час не происходит роста областей с дальним порядком. В сплаве с 12% Al измерялись параметры решетки на монокристаллах по основным (620) и сверхструктурным (442) отражениям. Параметр решетки областей со сверхструктурой в пределах ошибки измерения не отличался от среднего параметра решетки твердого раствора, измеренного по основным отражениям. На основании этих данных можно сделать вывод, что в сплавах с 10 и 12 % Al при отпуске устанавливается доменная структура упорядочения.

Сплавы с содержанием алюминия 6 и 8 % изучались также после закалки с 900° и отпуска при 300° в течение 30 час. На рентгенограммах диффузного рассеяния, снятых на монохроматическом излучении $K_\alpha$ Mo (рис. 2), были обнаружены диффузные максимумы в местах сверхструктурных отражений. Это свидетельствует о существовании ближнего порядка в расположении атомов типа $Fe_3Al$, причем степень ближнего порядка возрастает при отпуске закаленных сплавов.

Для сплава с 8 % Al проводилась съемка рентгенограмм диффузного рассеяния при температуре 80°K. Были обнаружены диффузные максимумы интенсивности, проходящие через основные узлы обратной решетки твердого раствора, интенсивность которых не зависит от температуры. Структура исследованных сплавов с малым содержанием алюминия, по-видимому, представляет собой неупорядоченный твердый раствор с малыми упорядоченными областями, обогащенными алюминием.

Сопоставление данных, полученных по структуре сплавов Fe-Al, с данными по изменению электросопротивления [1] позволяет сделать некоторые выводы о причинах аномального изменения электросопротивления в этих сплавах.

В сплаве с 10 $\%_{вес}$ Al, отпущенном при 300°, образуется доменная структура упорядочения с размерами доменов порядка 100 Å. Повышение электросопротивления в этом случае можно объяснить увеличением рассеяния электронов на границах доменов, когда размеры доменов становятся сравнимыми с длиной волны электронов. В сплавах с содержанием алюминия 6 и 8 % изменение электросопротивления, по-видимому, связано с образованием описанной выше неоднородной структуры.

Центральный научно-исследовательский
институт черных металлов

### Цитированная литература

1. T h o m a s H., Z. Metallkunde, 141, 185 (1950); Z. Phys., 129, 219 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. С. ГОРЕЛИК

# ОБ ИСТИННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НАЧАЛА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Ранее было показано [1, 2], что пересыщенные твердые растворы (стареющие сплавы) обладают значительно более высоким температурным уровнем рекристаллизации, чем граничащие с ними однофазные сплавы предельной концентрации. Следует отметить, что при этом речь идет о температурах начала рекристаллизации ($t_{н.р}$), выявляемых обычными рентгеновскими методами, регистрирующими появление в структуре неискаженных зерен размером более 1 μ.

Выяснение причин высоких значений $t_{н.р}$ стареющих сплавов имеет важное значение для теории легирования. Наиболее вероятной является одна из следующих двух причин.

1. Процесс распада пересыщенного деформированного твердого раствора, идущий при его нагреве, вызывает диффузионную релаксацию деформированных напряжений и тем самым повышает $t_{н.р}$ [1]. В этом случае $t_{н.р}$ стареющих сплавов, выявляемая обычными методами, является, по существу, истинной $t_{н.р}$, как и в случае однофазных сплавов.

2. При нагреве пересыщенного деформированного твердого раствора идут два противоположных по действию процесса: разупрочнение за счет отдыха и рекристаллизации и упрочнение за счет старения. Выделения второй фазы при этом блокируют зародыши рекристаллизации и препятствуют их росту. Кроме того, эти выделения могут вызвать фазовый наклеп и упругие искажения в решетке зародышей за счет разности удельных объемов выделений и матрицы. Оба явления вызывают такое изменение рентгеновской картины, микроструктуры и физико-механических свойств, которое вуалирует начальную стадию рекристаллизации и мешает ее выявлению обычными методами [2,3]. Если это так, то высокий уровень рекристаллизации стареющих сплавов является кажущимся и истинное начало рекристаллизации происходит при температурах, значительно более низких, чем выявляемые обычными методами.

Для проверки этих предположений были исследованы сплавы на основе меди, железа и никеля*, характеристики которых приведены в таблице. Сплавы деформировались на 50—70 % и отжигались при разных температурах в течение 1 часа.

**Характеристики исследованных сплавов**

| Система | Состав | Характеристика сплава | $t_{н.р}$, C° | $\frac{T_р}{T_{пл}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu — Be | Be 0,54 %вес | Однофазный | 425 | 0,52 |
| | Be 2,3 %вес | Стареющий | 500 | 0,68 |
| Cu — Sn | Sn 2,1 %ат | Однофазный | 300 | 0,45 |
| | Sn 3,8 %ат | Стареющий | 300 | 0,5 |
| Cu — Ni — Co | 10—80—10 %вес | Однофазный | 500 | 0,48 |
| | 50—20—30 %вес | Стареющий | 800 | 0,75 |
| Fe — W | W 0,7 %ат | Однофазный | 640 | 0,51 |
| | W 2,7 %ат | Стареющий | 900 | 0,66 |
| Ni — Cr | Cr 20 %вес | Однофазный | 600 | 0,52 |
| Ni — Cr — Al—Ti | Cr 20 %вес; Ti 2,5 %вес; Al 2,0 %вес | Стареющий | 900 | 0,68—0,7 |

* В экспериментальной части исследования принимали участие инж. В. М. Бублик и И. П. Кушнир.

Данные таблицы подтверждают, что $t_{н.р}$ стареющих сплавов, выявляемая обычными методами, значительно (в ряде случаев на 200—300°) выше, чем у однофазных сплавов предельной концентрации.

Для проверки первого из приведенных предположений был поставлен следующий эксперимент.

Часть образцов сплава Ni + 20 $\%_{вес}$ Cr после деформации на 40 % была обработана на максимум $K$-состояния (5 час при 425°), которое, как известно, представляет собой диффузионный процесс образования атомных сегрегаций в решетке твердого раствора [4]. Образование $K$-состояния проверялось по электросопротивлению. После этого образцы, обработанные на $K$-состояние, и образцы, непосредственно деформированные, нагревались для определения $t_{н.р}$.

Разница в $t_{н.р}$ для обеих групп образцов оказалась равной 10—15°. Так, для $\tau = 15$ мин образцы, непосредственно деформированные, рекристаллизовались при 690°, а обработанные на $K$-состояние — при 700°. Для $\tau = 30$ мин, соответственно, 675 и 690° и т. д. Таким образом, повышение $t_{н.р}$ за счет диффузионной релаксации напряжений действительно имеет место, но оно крайне мало по своей величине и никак не может быть причиной такого резкого повышения температуры рекристаллизации, какое обнаружено при переходе от однофазных к стареющим сплавам.

Для проверки второго предположения было применено несколько обычных, прямых и косвенных, рентгеновских и металлографических методов определения.

А. Метод изучения и сопоставления изменений тонкой структуры (микронапряжений и блоков мозаичной структуры) при нагреве деформированных стареющих и однофазных, а также недеформированных состаренных сплавов. Этот метод позволил ориентировочно установить температуру, при которой снимаются все следы деформационных искажений, т. е. примерную $t_{н.р}$.

Б. Метод микропучка, т. е. пучка рентгеновых лучей малого диаметра (0,1 вместо 0,8—1,0 мм при обычных методах съемки). Применение этого метода увеличивает разрешающую способность и повышает вероятность того, что рефлексы от зародышей рекристаллизации не будут накладываться друг на друга и сливаться. Оказалось, что в случае стареющих сплавов, когда возникает большое число зародышей, которые не могут расти из-за сдерживающего влияния второй фазы, применение микропучка позволяет резко снизить выявляемую $t_{н.р}$. В то же время для однофазных сплавов значения $t_{н.р}$, выявляемые обычным рентгеновским пучком и микропучком, практически совпадают.

В. Метод анализа рассеяния текстуры. При использовании этого метода на ряде сплавов (Cu-Be и др.) оказалось что при нагреве на температуру, меньшую $t_{н.р}$, выявляемой обычными методами, текстурные максимумы становятся несколько более размытыми вдоль линии рентгенограммы, чем в деформированном состоянии; такое изменение рассеяния может иметь место только в результате рекристаллизации и может служить ее косвенным подтверждением.

На сплавах Cu-Be и Fe-W было установлено, что истинная $t_{н.р}$ стареющих сплавов значительно ниже $t_{н.р}$, выявляемой обычными методами. В отдельных случаях, например для сплава Fe + 2,7$\%_{ат}$ W, истинная температура образования зародышей рекристаллизации даже ниже $t_{н.р}$ однофазного сплава Fe-W предельной концентрации. Для стареющего сплава $t_{н.р}$, выявляемая обычными методами, оказалась температурой, соответствующей началу интенсивной коагуляции второй фазы и росту зародышей рекристаллизации.

Установлено также, что рекристаллизация не идет в состоянии пересыщения твердого раствора. Начало истинной рекристаллизации идет одновременно с распадом деформированного пересыщенного твердого раствора. Это было показано на сплаве Cu + 3,8$\%_{ат}$ Sn, характеризующемся очень малой скоростью распада и большой разницей в атомных радиусах компонентов, облегчающей определение начала распада по изменению периода решетки раствора.

На сплавах типа нимоник и кунико, где распад на ранних стадиях идет с сохранением когерентной связи между решетками матрицы и выделяющейся фазы, было установлено, что рекристаллизация совпадает с периодом нарушения когерентной связи и не идет до этого нарушения. Таким образом, истинное начало рекристаллизации матрицы пересыщенного деформированного твердого раствора идет параллельно с некогерентным распадом этого раствора.

В связи с этим в сплавах, где вторая фаза некогерентна матрице уже на ранних стадиях распада, истинная $t_{н.р}$ может быть даже ниже $t_{н.р}$ граничного однофазного сплава предельной концентрации, как это установлено для сплава Fe + 2,7$\%_{ат}$ W. Если же распад идет с сохранением когерентности, то истинная $t_{н.р}$ может быть заметно выше соответствующей $t_{н.р}$ однофазного сплава предельной концентрации, как для сплавов нимоник и кунико.

Полученные результаты могут быть обоснованы в первом приближении следующим образом. Общеизвестна роль работы, которую необходимо затратить на образование

поверхности раздела фаз в работе образования равновесных зародышей при любом фазовом превращении. Тем более велика эта роль в процессе рекристаллизации, когда превращение не стимулируется разностью свободных энергий деформированной и новой фаз. В этом случае создание поверхности раздела при некогерентном распаде не может не привести к одновременному образованию зародышей рекристаллизации.

Менее категоричным является вывод о том, что рекристаллизация невозможна до начала распада. Если абсолютная величина работы образования равновесного зародыша второй фазы очень велика, а само образование его связано с диффузией большого числа атомов на большие расстояния, то не исключено, что рекристаллизация сможет начаться до распада. Однако такие случаи не могут быть частыми.

Московский институт стали

### Цитированная литература

1. Иверонова В. И., Применение рентгеновых лучей к исследованию материалов. — Машгиз, 1949.
2. Горелик С. С., Научн. докл. Высшей школы. Металлургия, № 1, 1958.
3. Горелик С. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 6 (1956).
4. Вань Жунь, Лившиц Б. Г., Научн. докл. Высшей школы. Металлургия, № 1, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

И. Б. БОРОВСКИЙ и К. П. ГУРОВ

# ОБ ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Настоящая статья посвящена методике оценки влияния примесей на эмиссионны рентгеновские спектры разбавленных твердых растворов на основе переходных мета лов. Применимость предлагаемого метода иллюстрируется на примере спектра F Предлагаемый метод оценки базируется на развитых нами модельных представления о физическом характере влияния примесей [1, 2]. Кратко эти представления сводят к следующему.

Примесь замещения (или внедрения), попадая в металл, теряет свои внешн (валентные ) электроны, которые обобществляются в полосе проводимости энерге ческого электронного спектра металла основы. Образующийся положительный заря у иона примеси может быть как больше, так и меньше положительного заряда остал ных атомных остовов, т. е. примесь в металле может обладать положительным или отр цательным избыточным зарядом. Возмущающий потенциал этого избыточного заря оказывается конечного радиуса действия благодаря экранирующему влиянию электр нов проводимости. Область эффективного действия возмущающего потенциала охв тывает несколько координационных сфер вокруг каждого атома примеси. Возника щее поляризационное взаимодействие приводит к деформации электронных оболоче атомных остовов металла основы. В переходных металлах последний эффект затраг вает также дефектную (не полностью заостренную) $d$- или $f$-оболочку. Поскольку соо ветствующая полоса энергии перекрывается с полосой проводимости, происходит выра нивание энергий электронов по уровню Ферми, т. е. в локальной области около приме происходит перетекание электронов из дефектной оболочки в полосу проводимост (или обратно — в зависимости от знака избыточного заряда примеси). Таким образо в окрестности примеси меняется эффективная зарядность атомных остовов металл основы, что можно рассматривать как появление у этих атомных остовов индуцирова ных избыточных зарядов. Последние всегда противоположны по знаку избыточном заряду основной примеси. Следовательно, между основной примесью и окружающим ее атомными остовами возникает дополнительная (полярная) связь. Появляются сво образные «атомные» блоки упрочнения. Блоки сохраняются до тех пор, пока возро шая концентрация примесей не приводит к сильному взаимодействию их межд собой.

Таким образом, основой развиваемых представлений является предположение о л кальной (в пространстве) деформации электронного спектра системы, что должно найт свое отражение (как усредненный эффект) и в рентгеноспектральных данных. Однак это предположение требует специального теоретического обоснования. Такое обоснова ние было дано в отдельной работе [3]. Главные результаты этой работы следующи

Как известно, одноэлектронный энергетический спектр идеального кристалл в адиабатическом приближении и без учета взаимодействия электронов можн представить в следующем виде:

$$E_{n,\mathbf{k}} = \int \psi^*_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, H \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, d\tau, \qquad (1)$$

где $H$ — гамильтониан системы, $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — соответствующее решение уравнени Шредингера (функция Блоха), $n$ — «номер» полосы энергии, $\mathbf{k}$ — «волновой вектор квазиуровня в полосе. Если допустимо разложение функций Блоха по соответ ствующим атомным функциям, локализованным в узлах кристаллической решетки

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{j=1}^{N} \exp(i\,\mathbf{k}\mathbf{R}_j - i\eta_{n,\mathbf{k}})\, \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \qquad (2)$$

(явный вид разложения определяется условиями ортонормированности волновых функций и трансляционными свойствами функций Блоха; здесь $N$ — число узло решетки, $\mathbf{R}_j$ — радиус-вектор $j$-го узла, $\eta_{n,\mathbf{k}}$ — фаза), то энергию любого квази

уровня соответствующей полосы можно представить в виде

$$E_{n,\,\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} E_{n,\,\mathbf{k},\,j}, \tag{3}$$

где

$$E_{n,\,\mathbf{k},\,j} = \int \varphi^{*}_{n,\,j} H \varphi_{n,\,j}\, d\tau + \sum_{\substack{s=1\\(s\neq j)}}^{N} \exp\{i\,\mathbf{k}\,(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_j)\} \int \varphi^{*}_{n,\,j} H \varphi_{n,\,s}\, d\tau, \tag{4}$$

$$\varphi_{n,\,j} = \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j).$$

Формулу (3) можно интерпретировать как усреднение величины $E_{n,\,\mathbf{k},\,j}$ по всем узлам кристаллической решетки. Поскольку величина $E_{n,\,\mathbf{k},\,j}$ имеет размерность энергии, физически это означает, что в рамках введенных допущений величину энергии квазиуровня полосы одноэлектронного спектра системы можно рассматривать как результат усреднения по всем узлам решетки соответствующих уровней энергии электронов, сильно связанных в узлах.

Для чистого металла эта интерпретация тривиальна, но ее можно распространить на случай системы с локальным возмущающим потенциалом $W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$. Решение соответствующего уравнения Шредингера в этом случае можно представить в виде

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{(n',\mathbf{k}')} c_{n,\mathbf{k},n'\mathbf{k}'} \psi_{n'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \sum_{(n'\mathbf{k}')} c_{n,\mathbf{k};n'\mathbf{k}'} \sum_{j=1}^{N} N^{-1/2} \exp\,(i\mathbf{k}\mathbf{R}_j - \eta_{n',\mathbf{k}'})\,\varphi_{n,j'}, \tag{5}$$

причем разложение по блоховским состояниям ограничено только состояниями, соответствующими внутренним оболочкам; вклад состояний полосы проводимости частично учитывается в «обрезанной» заэкранированной форме потенциала $W(r)$. Спектр энергии системы тогда имеет вид

$$E_{n,\mathbf{k}} = \int \Psi^{*}_{n,\mathbf{k}} H \Psi_{n,\mathbf{k}} d\tau = \int \Psi^{*}_{n,\mathbf{k}} H_0 \Psi_{n,\mathbf{k}} d\tau - e \int \Psi^{*}_{n,\mathbf{k}} W \Psi_{n,\mathbf{k}} d\tau, \tag{6}$$

где $H_0$ — гамильтониан невозмущенной системы, $e$ — абсолютная величина заряда электрона. Смещение квазиуровня энергетического спектра системы представляется, следовательно, в форме (после усреднения по всем возможным положениям примеси)

$$\Delta E_{n,\,\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \Delta E_{n,\,\mathbf{k},\,j}, \tag{7}$$

где

$$\Delta E_{n,\,\mathbf{k},\,j} = -e \int \varphi^{*}_{n,\,j} W \varphi_{n,\,j} d\tau - e \sum_{\substack{s=1\\(s\neq j)}}^{N} \exp\{i\mathbf{k}\,(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_j)\} \int \varphi^{*}_{n,\,j} W \varphi_{n,\,s} d\tau -$$

$$- e \sum_{\substack{n'\\(n'\neq n)}} b_{nn'} \int \varphi^{*}_{n,\,j} W \varphi_{n',\,j} d\tau - e \sum_{\substack{n'\\(n'\neq n)}} \sum_{\substack{s=1\\(s\neq j)}} \exp\{i\mathbf{k}\,(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_j)\} \int \varphi^{*}_{n,\,j} W \varphi_{n',\,s}\, d\tau \tag{8}$$

$$\left( b_{n,\,n'} = \frac{c_{n,\,\mathbf{k};\,n',\,\mathbf{k}} \exp\,(i\eta_{n',\,\mathbf{k}})}{c_{n,\,\mathbf{k};\,n,\,\mathbf{k}} \exp\,(i\eta_{n,\,\mathbf{k}})} \right).$$

Величину $\Delta E_{n,\mathbf{k},j}$ также можно интерпретировать как результат усреднения по всем узлам решетки локального смещения соответствующих уровней энергетического спектра электронов, сильно связанных в узлах.

Таким образом, представление о локальной (в пространстве) деформации одноэлектронного энергетического спектра системы допустимо для тех полос энергетического спектра, для которых пригодно приближение сильной связи. Это представление, следовательно, применимо для всех электронов атомного остова, включая и электроны дефектной оболочки. Применение же этого представления к электронам проводимости приводит к значительным погрешностям в результатах.

На основе развитых модельных представлений [1] имеется возможность составить формулы для приближенной оценки изменения эффективной зарядности атомных остовов в металле основы в зависимости от концентрации примеси. После соответствующего усреднения при помощи закона Мозли оказывается возможным ориентировочно оце-

нить величину смещения эмиссионных линий в разбавленных твердых растворах по сравнению с их положениями в чистых металлах. Рассмотрим метод проведения таких оценок.

Будем для определенности оценивать влияние примесей на рентгеновский спектр $\alpha$-железа. Тогда изменение эффективной зарядности атомных остовов происходит за счет локальной деформации $3d$-полосы. Оценку величин $\Delta E_{n,\mathbf{k},j}$ можно дать в приближении «жесткой полосы» [4]. Для этого рассмотрим формулу (8). Экранирующее действие $4s$-электронов проводимости таково, что в области, где отлична от нуля атомная функция $\varphi_n\,(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ $(\mathbf{R}_j \neq \mathbf{R}_\alpha)$, потенциал $W(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)$ мало меняется. Тогда в формуле (8) его можно вынести за знаки интегралов, так что после отбрасывания поправочных множителей получим:

$$\left.\begin{aligned} \Delta E_{n,\mathbf{k},j} &= -eW(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_\alpha) \\ \text{или}\qquad & \\ \Delta E_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= -eW(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)\,. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Приближение жесткой полосы означает в нашей схеме одинаковое смещение всех квазиуровней одной полосы в данной пространственной точке.

При малых концентрациях примеси положение уровня Ферми можно считать неизменным. Тогда изменение зарядности атомных остовов определится изменением числа $3d$-электронов в области, где эффективен возмущающий потенциал примеси, в результате изменения числа квазиуровней под уровнем Ферми в $3d$-полосе и соответствующей перетечки $4s$-электронов в $3d$-полосу (или обратно, что определяется знаком избыточного заряда примеси). Таким образом, суммарное изменение зарядности в блоке равно

$$e\int\limits_{V_{\text{бл}}}[\rho_{3d}(\mathbf{r},\,E_F)-\rho_{3d}^0(\mathbf{r},\,E_F)]\,d\tau, \tag{10}$$

где $\rho_{3d}(\mathbf{r},\,E_F)$, $\rho_{3d}^0(\mathbf{r},\,E_F)$ — плотности $3d$-электронов в возмущенной системе и в чистом металле ($E_F$ — энергия уровня Ферми); интегрирование проводится по объему блока. По нашей схеме, в приближении жесткой полосы имеем

$$\rho_{3d}(\mathbf{r},\,E_F)=\rho_{3d}^0(\mathbf{r},\,E_F+\Delta E_F)\approx\rho_{3d}^0(\mathbf{r},\,E_F)+\Delta E_F\left(\frac{\partial\rho_{3d}^0}{\partial E}\right)_{E_F}. \tag{11}$$

Учитывая, что

$$\rho_{3d}(\mathbf{r},\,E_F)=\int\limits_0^{E_F} n_{3d}(E)\,|\,\psi_{3d}(E)\,|^2 dE, \tag{12}$$

где $n_{3d}(E)$ — плотности уровней в $3d$-полосе, имеем:

$$\int\limits_{V_{\text{бл}}}[\rho_{3d}-\rho_{3d}^0]\,d\tau\approx n_{3d}^0(E_F)\int\limits_{V_{\text{бл}}}\Delta E_F\,|\,\psi_{3d}\,|^2 d\tau. \tag{13}$$

Теперь необходимо задаться явным видом возмущающего потенциала $W$ $(\mathbf{r}-\mathbf{R}_\alpha)$. Примем для него форму, предложенную Моттом [5] (уточнение формы см. в работе [6]) на основе анализа опытных данных по остаточному сопротивлению в разбавленных твердых растворах:

$$W(r)=-\frac{Ze}{r}\exp(-qr) \tag{14}$$

($Ze$ — величина избыточного заряда примеси).

В силу экспоненциального уменьшения возмущающего потенциала с расстоянием для предварительных ориентировочных расчетов можно ограничиться определением величины дополнительного (индуцированного) заряда только в узком сферическом слое, содержащем атомные остовы первой координационной сферы вокруг примеси (а остальной индуцированной в блоке зарядностью пренебречь).

Если рассматривать оптимальную концентрацию примесей, при которой примеси еще не взаимодействуют, но блоки образуют «плотную упаковку», то для оценки изменения зарядности в среднем на атом системы необходимо просто полученную величину изменения зарядности в сферическом слое разделить на число атомов в блоке. В результате имеем:

$$|\,Z'e\,|=\frac{e}{N_{\text{бл}}}\left|\,n_{3d}^0(E_F)\int\limits_{\text{слой}}\left|\psi_{3d}\right|^2[-eW(r)]\,d\tau\,\right|\approx\frac{e^2 n_{3d}^0(E_F)}{N_{\text{бл}}}\left|W(R_{\mathbf{k}})\int\limits_{\text{слой}}|\psi_{3d}|^2 d\tau\right|, \tag{15}$$

где $Z'e$ — средняя индуцированная избыточная зарядность на один атомный остов металла основы, $N_{\text{бл}}$ — число атомных остовов в блоке, $R_{\text{к}}$ — радиус первой коор-

инационной сферы вокруг примеси (для α-железа $R_к = 2{,}47 \cdot 10^{-8}$ см); интеграл ерется по сферическому слою, причем приближенно можно положить

$$\int\limits_{\text{слой}} |\psi_{3d}|^2 d\tau = \frac{N_к}{N}, \tag{16}$$

де $N_к$ — число атомных остовов на первой координационной сфере (для α-железа $N_к = 8$).

Величина $N_{бл}$ определяется по следующей формуле:

$$N_{бл} = \frac{\frac{4\pi}{3} R^3_{эфф}}{a^3} x, \tag{17}$$

де $R_{эфф}$ — эффективный радиус действия избыточного заряда примеси, $a$ — постоянная кубической решетки (для α-железа $a = 2{,}86 \cdot 10^{-8}$ см), $x$ — число атомов на одну лементарную ячейку (для α-железа $x = 2$).

Плотность уровней в $3d$-полосе около уровня Ферми можно взять из имеющихся литературных данных. Для α-железа ее можно взять из таблиц Ландольта — ернштейна. При этом следует учитывать различие в нормировке плотностей уровей в таблицах и в нашей схеме. В таблицах плотность уровней нормирована на дин атом. В частности,

$$\int\limits_0^{E_F} n^{0ЛБ}_{3d} dE = N_{3d}, \tag{18}$$

де $N_{3d}$ — число $3d$-электронов на один атом в чистом железе. В нашей же схеме, учетом нормировки на единицу блоховских функций, имеем:

$$\int\limits_0^{E_F} n^0_{3d} dE = N_{3d} N, \tag{19}$$

ак как

$$N_{3d} N = \int\limits_V \rho^0_{3d} d\tau = \int\limits_V \int\limits_0^{E_F} n^0_{3d}(E)\, |\psi_{3d}|^2 d\tau\, dE = \int\limits_0^{E_F} n^0_{3d} dE. \tag{20}$$

Следовательно,

$$n^0_{3d}(E_F) = N n^{0ЛБ}_{3d}(E_F). \tag{21}$$

Итак, расчетная формула для среднего (на один атомный остов) изменения аряда (в единицах заряда электрона), отнесенного к единичному избыточному аряду примеси, имеет вид:

$$\left|\frac{Z'}{Z}\right| = \left| \frac{e^2 n^{0ЛБ}_{3d}(E_F)\, N_к \exp(-qR_к)}{\frac{4\pi}{3}\left(\frac{R_{эфф}}{a}\right)^3 x R_к} \right|. \tag{22}$$

[для α-железа имеем ($n^{0ЛБ}_{3d}(E_F) \approx 6{,}8 \cdot 10^{11}$ эрг$^{-1}$):

$$\left|\frac{Z'}{Z}\right| \approx \frac{\text{const} \exp(-q \cdot 2{,}47 \cdot 10^{-8})}{R^3_{эфф}}. \tag{23}$$

Следуя Фриделу [4], примем следующее соотношение между $R_{эфф}$ и $q$:

$$R_{эфф} = 10\ q^{-1}. \tag{24}$$

Таким образом, для доведения расчетов до конца необходимо уметь определять или $q$, или $R_{эфф}$.

Величина $q$ характеризует «быстроту» экранировки электронами проводимости в случае α-железа — $4s$-электронами) избыточного заряда примеси. Грубо ориентировочно эту величину можно определить теоретически, применяя приближение жесткой полосы в модели и свободных электронов, а также эмпирически.

Формула для $q$ в теоретическом способе оценки имеет вид (подробный вывод формулы см. нашу работу [7]):

$$q = \sqrt{4\pi e^2 n^0_{4s}(E_F)\, |\psi_{4s}|^2} \approx 2e \sqrt{\pi n^0_{4s}(E_F) \frac{1}{V}}. \tag{25}$$

Величину $n^0_{4s}(E_F)$ здесь также можно определить из таблиц Ландольта-Бернштейна, причем снова надо учитывать соотношение

$$n^0_{4s}(E_F) = Nn^{0ЛБ}_{4s}(E_F),$$

так что

$$q = 2e\sqrt{\pi n^{0ЛБ}_{4s}(E_F)\cdot\frac{N}{V}}$$

Отношение числа атомов в системе к объему системы проще всего определи по формуле

$$\frac{N}{V} = \frac{x}{V_{яч}},$$

где $V_{яч}$ — объем элементарной ячейки (для кубических структур $V_{яч} = a^3$), x число атомов на одну элементарную ячейку. Для α-железа, таким образом, име ($n^{0ЛБ}_{4s} \approx 0{,}7\cdot 10^{11}$ эрг$^{-1}$):

$$q \approx 1{,}3\cdot 10^8 \text{ см}^{-1}.$$

Итак, имеем оценку ($R_{эфф} \approx 7\cdot 10^{-8}$ см):

$$\left|\frac{Z'}{Z}\right| \approx 1\cdot 10^{-2}.$$

Изложим теперь эмпирический способ оценки [8, 9, 1]. Как было показа Миллером [9, 10], на кривых зависимости коэффициента самодиффузии и коэфф циента линейного расширения от концентрации примеси в области малых концентр ций (порядка $0{,}1\%_{ат}$) в случае переходных металлов, имеется резко выраженны «провал». По нашим представлениям [1, 9], положение (по оси концентраций) мин мума этих кривых соответствует оптимальному случаю «плотной упаковки блоков так что нетрудно составить формулу, связывающую это значение концентрац примеси с эффективным радиусом действия атома примеси [8]:

$$c_{min} = \frac{N_{пр}}{N}100 = \frac{V\Big/\left(\frac{4\pi}{3}R^3_{эфф}\right)}{(V/V_{яч})\,x},$$

где $c_{min}$ — концентрация (в $\%_{ат}$) примеси, соответствующая минимуму на кривых остальные обозначения были объяснены ранее. Для кубических структур ($V_{яч} = a$ отсюда получаем:

$$R_{эфф} = a\sqrt[3]{12c^{-1}_{min}}.$$

Для α-железа, подставляя (по Миллеру)

$$c_{min} \approx 0{,}1\ \%_{ат},$$

получаем:

$$R_{эфф} \approx 14\cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (33$$

откуда

$$q \approx 0{,}7\cdot 10^8 \text{ см}^{-1}. \quad (34$$

Следовательно, этим методом оценки для средней (на атом) индуцированно зарядности получаем:

$$\left|\frac{Z'}{Z}\right| \approx 0{,}9\cdot 10^{-2}. \quad (35$$

Таким образом, чтобы провести оценочные расчеты изменений длин линии волн эмиссионного рентгеновского спектра при помощи нашей схемы, примем для α-железа изменение зарядности (на атом) равным по порядку величины $10^{-2}$ Z Тогда весь расчет проводится при помощи закона Мозли следующим образом.

Закон Мозли имеет вид:

$$\left(\frac{\nu}{R}\right) = \text{const}\,(Z_я - \sigma)^2, \quad (36$$

где $Z_я$ — абсолютный заряд (в единицах электронного заряда) ядра, σ — экраниро вочная постоянная, причем

$$\sigma = \sum_s B_s z_s, \quad (37$$

..е каждое слагаемое означает вклад определенной электронной оболочки в экра..ровку.

Очевидно,

$$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right) = -\operatorname{const} 2\,(Z_я - \sigma)\,\Delta\sigma \tag{38}$$

..и

$$\left|\frac{\Delta\nu}{\nu}\right| = \frac{2\,|\Delta\sigma|}{Z_я - \sigma}. \tag{39}$$

Оценим величину $|\Delta\sigma|$. Имеем в общем случае

$$\Delta\sigma = \sum_s B_s \Delta z_s + \sum_s z_s \Delta B_s. \tag{40}$$

С изменением заряда хотя бы на какой-либо одной электронной оболочке ..еняются все $B_s$, т. е. $\Delta B_s = F(\Delta z_1, \Delta z_2, \ldots)$ при любом $s$, причем $F(0, 0, \ldots) = 0$. ..роме того, очевидно, с изменением знака одного $\Delta z_j$ меняется также знак всех $B_s$, т. е. кривые $F(\Delta z_j)$ в точке $\Delta z_j = 0$ имеют точку перегиба. Следовательно, ..сли разложить $\Delta B_s$ в ряд по степеням $\Delta z_j$, то ряд начнется с члена, содержаще.. $(\Delta z_j)^3$. Поэтому при $\Delta z_j \ll 1$ всеми $\Delta B_s$ можно пренебречь. Наоборот, отбрасывае..ые члены становятся доминирующими при $\Delta z_s \gtrsim 1$.

В рассматриваемой нами схеме меняется заряд только в $3d$-оболочке, причем $z_{3d} \approx 10^{-2} \ll 1$, так что

$$\Delta\sigma = B_{3d}\Delta z_{3d}. \tag{41}$$

Коэффициент $B_{3d}$ определяется по формуле Зоммерфельда [11]:

$$B_{3d} = \frac{a_{об}}{a_а}, \tag{42}$$

..де $a_{об}$ — радиус той электронной оболочки, относительно которой исследуется ..кранировка, $a_а$ — радиус атома.

Рассмотрим, например, смещение $K_{\beta_1}$-линии железа ($1s - 3p$-переход). Здесь ..пределяющим (бо́льшим по величине) будет $a_{3p}$, так что необходимо определить ..адиус $3p$-оболочки. Эту величину можно взять из таблиц Ландольта — Бернштейна ..ля свободного атома железа (для внутренних оболочек их радиус при переходе .. металлическое состояние меняется незначительно). Радиус этот равен (с завыше..ием) $a_{3p} \approx 0{,}2 \cdot 10^{-8}$ см. Для атомного остова $\alpha$-железа (металла) из тех же таблиц ..меем $a_а = 0{,}4 \cdot 10^{-8}$ см, так что $B_{3d} \approx 10^{-1}$,

$$|\Delta\sigma| = |B_{3d} \cdot \Delta z_{3d}| \approx 10^{-3}. \tag{43}$$

Отсюда для относительного смещения $K_{\beta_1}$-линии оценочный расчет дает (учи..ывая, что $Z_я - \sigma \approx 20$):

$$\left|\frac{\Delta\nu}{\nu}\right| = \frac{2\,|\Delta\sigma|}{Z_я - \sigma} \approx 10^{-4}. \tag{44}$$

..пытные данные дают смещение $\Delta\nu \approx 0{,}7$ eV при $\nu = 7 \cdot 10^3$ eV, т. е. тот же порядок ..еличины.

Институт металлургии Академии наук СССР

### Цитированная литература

1. Боровский И. Б., Гуров К. П., Исследования по жаропрочным сплавам, т. III.— Изд. АН СССР, 1958.
2. Боровский И. Б., Гуров К. П., Дицман С. А., Батырев В. А., Лобанова Н. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 1401 (1957).
3. Гуров К. П., Докл. Высшей школы. Сер. физ.-матем., 1, *3*, 151 (1958).
4. Friedel T., Advances Phys., **3**, 446 (1954).
5. Mott N., Prog. Metal. Phys., 3, 76 (1952); Mott N., Jones H., The Theory of the Properties of metals and alloys. — Oxford, 1945.
6. Alfred L., March N., Philos. Mag., 46, 759 (1955).
7. Боровский И. Б., Гуров К. П., Исследования по жаропрочным сплавам, т. II.—Изд. АН СССР, 1957.
8. Боровский И. Б., Гуров К. П., Физ. металлов и металловедение, 4, 187 (1957).
9. Боровский И. Б., Гуров К. П., Миллер Ю. Г., Докл. АН СССР, **118**, 280 (1958).
10. Миллер Ю. Г., Докл. АН СССР, **119**, 488 (1958).
11. Зоммерфельд А., Строение атома и спектры, т. I. — Гостехиздат, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 5 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

В. М. ГЕНКИН

# К ОСНОВАМ МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЙ И ГАММАГРАФИЧЕСКОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ

Существенными вопросами методики рентгенографической дефектоскопии явл-ются:

1) выбор оптимальной жесткости рентгеновского или $\gamma$-излучения при просвеч-вании;

2) определение чувствительности метода;

3) вычисление толщины дефекта в направлении просвечивания.

Для этих и ряда других примыкающих к ним вопросов общего удовлетворител-ного решения до сих пор не было найдено. Это обусловлено тем обстоятельством, ч-недостаточно учитывались метрологические закономерности.

В рентгенографической дефектоскопии эти закономерности связаны с характ-ром выявляемости дефектов в зависимости от степени почернения деталей изобра-жения на рентгенограмме.

Задачей этой работы является определение указанных закономерностей и их ха-рактеристик, что должно, в конечном итоге, распространить метрологические понятия измерительной техники на метод рентгенографической дефектоскопии.

## Основные определения и величины

1. $\Delta D_{\text{н}} = D_{max} - D_{min}$ — номинальный интервал плотностей фотографическо-изображения рентгенограммы *, **, *** представляет собой разность оптически-плотностей самого темного и самого светлого элементов фотографического изображени-выбранная заранее (при составлении методики) как предельная величина для визуал-ного просмотра почернений рентгенограммы в проходящем свете негатоскопа или дл-фотометрирования *.

2. $\Delta h$ — слой рентгенографического ослабления***, т. е. слой материала, про-ходя сквозь который, рентгеновые лучи ослабляются настолько, что вызываемое им почернение фотослоя уменьшается с $D_{max}$ до $D_{min}$ интервала $\Delta D_{\text{н}}$.

3. $L_p = \ln \dfrac{I_2}{I_1}$ приведенный интервал экспозиций***, т. е. интервал экспозиций ограниченный на характеристической кривой рентгеновской пленки номинальны-интервалом плотностей фотографического изображения рентгенограммы. Здесь $I_2$ и $I_1$ — интенсивности рентгеновского излучения, вызывающие почернения рентгенов-ской пленки $D_{max}$ и $D_{min}$, соответственно.

Связь между рассматриваемыми величинами можно проследить на рис. 1, на ко-тором приведены схема просвечивания и фотометрическая кривая рентгенограмм-клина.

По закону ослабления рентгеновых лучей при прохождении сквозь веществ-

$$L_p = \mu(U;\ h - \Delta h,\ h)\,\Delta h;$$

здесь $\mu(U,\ h - \Delta h,\ h)$ — эффективный линейный коэффициент ослабления немонохрома-тизированного рентгенова луча как функция напряжения на рентгеновской трубке толщины просвечиваемого материала, численно равный среднеарифметической вели-чине истинных линейных коэффициентов ослабления, изменяющихся в интервал-толщин $(h - \Delta h,\ h)$; отсюда имеем

$$\Delta h = \frac{L_p}{\mu(U;\ h - \Delta h,\ h)}, \quad (1)$$

где $L_p = 2{,}3\,\dfrac{\Delta D_{\text{н}}}{\gamma}$; $\gamma$ — коэффициент контрастности; 2,3 — модуль перехода десятичны-логарифмов в натуральные.

---

* В данной статье одной звездочкой * обозначены определения по ГОСТу 2653-44, двумя звездочками** — по ГОСТу 3951-47, тремя звездочками*** — новые определе-ния, предлагаемые автором.

Выражение (1) является основной формулой, так как определяет $\Delta h$ в зависимости от величины ослабления рентгеновых лучей в просвечиваемом материале и фотографического действия рентгеновых лучей на фотоэмульсию.

Нами было выбрано значение $\Delta D_{н} = 2$ ед. оптической плотности, $D_{max} = 2{,}5$; $D_{min} = 0{,}5$, при нулевом отсчете фотометра на вуали рентгенограммы. $\Delta h$ определялось путем сьемки пологого клина (рис. 1) с последующим фотометрированием рентгенограмм на микрофотометре МФ-2.

На рис. 2 приведен график зависимости $\Delta h$ от напряжения на рентгеновской трубке для просвечивания железа при использовании рентгеновской пленки Agfa Duro с вольфраматными усиливающими экранами.

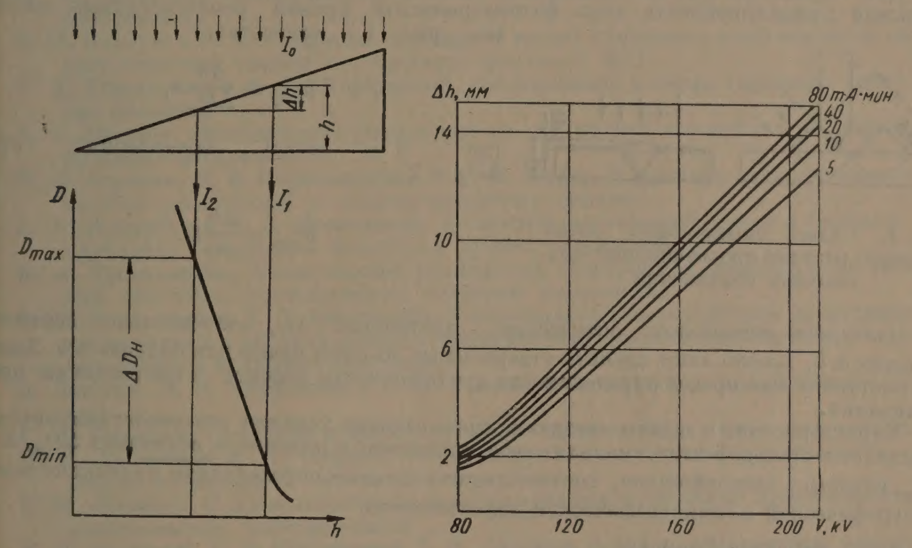



Рис. 1. Схема просвечивания и фотометрическая кривая рентгенограммы

Рис. 2. График зависимости $\Delta h$ от напряжения просвечивания

Экспозиции просвечивания даны применительно к фокусному расстоянию 700 мм. Работа производилась на рентгеновском аппарате «Инкар». $L_p$ вычислялось по формуле

$$\frac{M_2}{M_1} = e^{\frac{L_p}{\overline{\Delta h}}(h_2 - h_1)}, \tag{2}$$

где $\frac{M_2}{M_1}$ — отношение экспозиций двух просвечиваний, $(h_2 - h_1)$ — приращение толщины просвечиваемого слоя при увеличении экспозиции с $M_1$ до $M_2$, $\overline{\Delta h}$ — усредненный слой рентгенографического ослабления для толщин $h_2$ и $h_1$.

Изменение экспозиции производилось при постоянном режиме работы рентгеновской трубки за счет изменения времени просвечивания. Для $L_p$ в интервале напряжени 100÷200 kV было получено численное значение, равное 1,6, что соответствует коэффициенту контрастности 2,9.

Обратим внимание, что в настоящих измерениях оценка интенсивности рентгеновских лучей идет в градации чувствительности рентгеновской пленки, чем и объясняется постоянство значений $L_p$. Величина $\Delta h$, определенная опытным просвечиванием, содержит зависимость от влияния рассеянного излучения для данных условий рентгенографирования.

### Некоторые вопросы методики рентгенографического просвечивания

Назовем оптимальным наименьшее предельное напряжение, дающее наибольший допустимый (для данной прикладной задачи) контраст рентгенограммы. Рассмотрим схемы составлений режимов просвечивания для деталей с неодинаковой толщиной на просвечиваемом участке, например для сварных соединений.

Установим размеры $h$, по аналогии, как «верхний предел показаний прибора»** и $\Delta h$ — как область показаний прибора** (рис. 3); при этом напряжение, соответствующее $\Delta h$ (см. рис. 2), будет для просвечивания данной детали оптимальным. Оптимальное напряжение устанавливается также с учетом уменьшения толщины материала контролируемыми дефектами.

Если экспозиция, которая при заданном напряжении определяется по формул (2) толщиной детали $h$, будет неприемлемо большой, то просвечивание производитс при напряжениях выше оптимального, по «правилу возможно мягкого излучения»

Под чувствительностью метода рентгенографической дефектоскопии следует по нимать отношение $\frac{\Delta D_н}{\Delta h}$ (см. определения чувствительности по ГОСТ 3951-47)

По имеющейся зависимости $\Delta h$ (см. рис. 2) можно в рассматриваемом интервале напря жений построить график чувствительности метода.

Для определения протяженности дефекта в направлении просвечивания можно учитывая прямолинейность хода фотометрической кривой рентгенограммы клина (см. рис. 1.), написать:

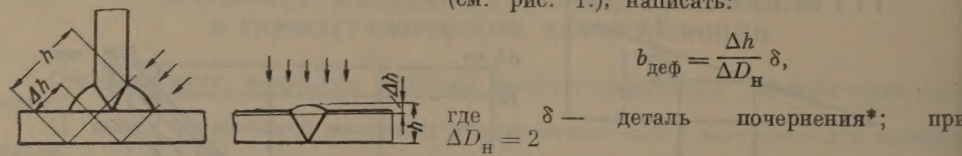



Рис. 3. Схема определения оптимального режима просвечивания для сварных соединений

$$b_{деф} = \frac{\Delta h}{\Delta D_н} \delta,$$

где $\delta$ — деталь почернения*; при $\Delta D_н = 2$

$$b_{деф} = \frac{\Delta h}{2} \delta.$$

Пользуясь интервалом оптических плотностей $\Delta D_н$, относительно дефекто больших $\Delta h$, можно лишь сделать утверждение, что они равны или больше $\Delta h$. Здес $\Delta h$ выступает как предел определимости протяженности дефекта в направлении просвечивания.

Характеристики и задачи методики, связывающие условия рентгенографировани с выявляемостью дефектов, находят свое выражение и решение в величинах $\Delta D_н$, $\Delta h$ и $L_p$, которые, следовательно, соответствуют основным определениям в методике рентгенографической и гаммаграфической дефектоскопии.

Завод «Красное Сормово»

---

## СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ VI ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ К ИССЛЕДОВАНИЮ МАТЕРИАЛОВ

Цена 12 руб.

# *ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР*

## *Открыта подписка на 2-ое полугодие 1959 года*

| Названия журналов | К-во номеров в полугодие | Полугодовая цена |
|---|---|---|
| **ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ** | | |
| Вестник Академии наук СССР | 6 | 48 |
| Доклады Академии наук СССР (без папок) | 18 | 59—20 |
| Доклады Академии наук СССР (с шестью коленкоровыми папками с тиснением) | 18 | 271—20 |
| Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР | 2 | 14 |
| Известия Сибирского отделения АН СССР | 6 | 42 |
| Природа | 6 | 42 |
| **ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ** | | |
| Акустический журнал | 2 | 24 |
| Астрономический журнал | 3 | 49—50 |
| Журнал технической физики | 6 | 63 |
| Журнал экспериментальной и теоретической физики | 6 | 144 |
| Известия Академии наук СССР, серия геофизическая | 6 | 90 |
| Известия Академии наук СССР, серия математическая | 3 | 45 |
| Известия Академии наук СССР, серия физическая | 6 | 72 |
| Кристаллография | 3 | 45 |
| Математический сборник | 6 | 72 |
| Оптика и спектроскопия | 6 | 81 |
| Приборы и техника эксперимента | 3 | 45 |
| Теория вероятностей и ее применения | 2 | 22—50 |
| Физика твердого тела | 6 | 75 |
| **ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ** | | |
| Высокомолекулярные соединения | 6 | 75 |
| Геохимия | 4 | 36 |
| Журнал аналитической химии | 3 | 36 |
| Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии | 3 | 22—50 |
| Журнал неорганической химии | 6 | 135 |
| Журнал общей химии | 6 | 165 |
| Журнал прикладной химии | 6 | 112—50 |
| Журнал физической химии | 6 | 135 |
| Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук | 6 | 90 |
| Коллоидный журнал | 3 | 36 |
| Радиохимия | 3 | 36 |
| Успехи химии | 6 | 48 |
| **ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ** | | |
| Автоматика и телемеханика | 6 | 67—50 |
| Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо | 3 | 37—50 |
| Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение | 3 | 37—50 |
| Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика | 3 | 37—50 |
| Прикладная математика и механика | 3 | 58—50 |
| Радиотехника и электроника | 6 | 82—50 |

**Подписка принимается в городских отделах «Союзпечати», конторах и отделениях связи, в пунктах подписки и общественными уполномоченными на заводах и фабриках, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях, учреждениях и организациях.**

**Подписка принимается также отделениями и магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:**

***Москва, К—12, ул. Куйбышева, 8.***